

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

JACQUES FOURNIER

Ingénieur-Chimiste I. C. T. I. C.

Licencié ès-Sciences

1^{re} THÈSE — ESSAI DE CLASSIFICATION DU POUVOIR ABSORBANT DE
QUELQUES AMINES VIS-A-VIS DU GAZ CARBONIQUE.

APPLICATION A UNE COLONNE FONCTIONNANT SANS RÉGÉNÉRATION

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 Décembre 1958 devant la Commission d'examen.

M. M. REMY

Président

CATHALA

DAUPHIN

BROCHE

} Examinateurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR
LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR
JACQUES FOURNIER
Ingénieur-Chimiste I. C. T. I. C.
Licencié ès-Sciences

- 1^{re} THÈSE — ESSAI DE CLASSIFICATION DU POUVOIR ABSORBANT DE
QUELQUES AMINES VIS-A-VIS DU GAZ CARBONIQUE.
APPLICATION A UNE COLONNE FONCTIONNANT SANS RÉGÉNÉRATION
- 2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Décembre 1958 devant la Commission d'examen.

M. M. REMY

Président

CATHALA

DAUPHIN

BROCHE

} *Examineurs*



FACULTE DES SCIENCES
DE
L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

Doyen : M^r REMY

Professeurs

MM. DUBOIS	Physique Générale
BLANC	Mécanique rationnelle
N...	Calcul différentiel et intégral
JAFFRAY	Physique générale
RAMBAUD	Chimie générale
TRUFFAULT	Chimie organique
HOVASSE	Zoologie et biologie animale
CHAZE	Botanique pure et appliquée
ROQUES	Géologie Minéralogie
LUTZ	Zoologie
RAOULT	Physique
SAMUEL	Mathématiques
CHAMPAGNAT	Physique
DUPLESSIS KERGOMARD	Chimie (P.C.B.)
N...	Physique (S.P.C.N.)
PARIAUD	Chimie Physique
M ^{me} HENNEQUIN	Mathématiques
MM. AVAN	Physique
De PUYTORAC	Biologie
N....	Mathématiques
M ^{lle} BERTHET	Physique



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546615_0009

AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de CHIMIE INDUSTRIELLE sous la direction de M. le Professeur REMY .

Qu'il nous soit permis ici de lui exprimer notre profonde reconnaissance pour les conseils éclairés et bienveillants avec lesquels il a constamment guidé nos recherches.

Nous prions M. le Professeur DAUPHIN, d'agréer l'expression de nos sincères remerciements pour l'intérêt qu'il a témoigné à l'étude et à la réalisation de la partie Génie Chimique de ce travail.

Le Professeur CATHALA , Directeur de l'Institut du Génie Chimique de Toulouse, nous fait le très grand honneur de venir à Clermont participer à notre jury d'examen. Nous lui exprimons ici notre profond respect.

A M. le Professeur BROCHE va aussi notre gratitude puisqu'il a bien voulu lire notre travail et être membre de la commission d'examen.

Nous n'avons garde d'oublier tous nos camarades pour leur complaisance et esprit d'entr'aide.

Nos remerciements s'adressent aussi au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'appui important qu'il nous a procuré en nous acceptant comme candidat Ingénieur Docteur.

HISTORIQUE

La plupart des gaz naturels ou de pétrole renferment , outre des mélanges complexes d'hydrocarbures, une certaine proportion,variable d'un gaz à l'autre, d'anhydride carbonique et d'hydrogène sulfuré dont il convient de les débarrasser car ils sont très gênants lors du raffinage.

Divers procédés ont vu le jour pour ce faire, depuis la classique masse de LAMING jusqu'à ceux nécessitant plusieurs colonnes à garnissage reliées par des circuits compliqués.

C'est en fait à BOTTOMS (10) que revient le mérite d'avoir découvert des absorbants combinant l'avantage d'être peu coûteux tout en assurant une bonne épuration et la possibilité de s'adapter à chaque cas particulier.

Pratiquement 70% des unités d'épuration emploient ce procédé dit " GIRBOTOL ", les autres usines se partageant les quelques quinze autres systèmes d'épuration.

Le procédé de la GIRDLER Company emploie des solutions de titres variés des trois composés suivants:

Monoéthanolamine symbolisée par MEA

Diéthanolamine symbolisée par DEA

Triéthanolamine symbolisée par TEA

seuls ou en mélange , après essais préalables vis à vis du gaz à épurer.

Certes les résultats sont excellents ;le rendement d'absorption atteint souvent 98 à 99 %, mais le gaz carbonique et l'hydrogène sulfuré sont absorbés indifféremment.

Or, à l'heure actuelle, il y aurait grand intérêt à séparer sélectivement ces deux produits.

En effet , l'hydrogène sulfuré récupéré

est intéressant car il permet l'obtention de soufre; et, sans entrer dans les détails, cette conversion consiste dans la réalisation de la réaction:



Cette réaction peut être pratiquement complète si elle s'effectue sur des lits de bauxite la catalysant et à une température voisine de 350, 400° C. Or, à cette température la présence de gaz carbonique conduit à la formation d'arsénifère de carbone (COS) absolument irréductible et c'est autant de soufre de perdu.

Si diverses modifications ont été apportées aux procédés de conversion, -abaissant de la température à 250 300°, réalisation en trois étapes successives etc... (34, 37, 38) il n'en reste pas moins que l'oxysulfure de carbone se forme toujours et que le meilleur moyen d'éviter est de supprimer le gaz carbonique dans la fraction à traiter par une absorption sélective des gaz .

Déjà en 1934, divers auteurs dont BORTON (5) (déjà cité) FIRST et PINEL (9) avaient classé les trois absorbants par leur pouvoir sélectif. Au vu des résultats obtenus en usine. Selon eux, la TEA était un excellent absorbant du gaz carbonique et un mauvais de l'hydrogène sulfuré, le THA ayant les qualités inverses , tandis que le DMA se situait dans la moyenne.

Aucune étude de sélectivité et aucune réalisation industrielle n'étaient cependant tentées .

FRAZIER, MILLER et KOHL (5, 15, 32) ont alors essayé un autre composé seul; le méthyldiethanolamine ou MDEA . Leurs essais ont bien déboulés en usine , avec les contraintes imposées pour la bonne marche de l'unité.

Leurs résultats semblent apparemment résoudre le problème : selon eux le gaz carbonique est très bien absorbé et l'hydrogène sulfuré très bien (voir plus loin) .

En fait, aucune usine n'emploie leur procédé pourtant

fort séduisant, et ils avouent eux-mêmes l'avoir abandonné après quelque temps.

D'autres chercheurs ont essayé diverses autres solutions telle que la dissolution dans l'eau sous pression - BEN-FELD [10] - et même la classique méthode aux oxydes de fer sur supports poreux (37 et 39), mais aucune de ces études n'a reçu de sanction industrielle.

Il nous est apparu que les remarques tirées de l'expérience des unités d'absorption, comme les quelques essais de KOHL n'étaient pas suffisants et trop dispersés pour permettre de juger de la sélectivité possible des amines, et qu'il serait bon de reprendre pour chaque absorbant une étude complétée par des essais de mélanges gradués de produits aminés.

Le but du présent travail est donc d'étudier systématiquement chaque amine - seule ou en mélange - vis à vis du gaz carbonique, et d'essayer par adjonction de produits divers d'augmenter la valeur du rendement, tout en remarquant l'influence de divers facteurs.

Nous avons ensuite comparé nos résultats à ceux de la littérature et pu tracer des abaques d'emploi d'absorbants.

Afin de caractériser les appareils employés, nous avons adjoint le calcul des hauteurs équivalentes à l'unité de transfert.

Le plan de notre travail est donc le suivant:

PARTIE CHIMIQUE

- Résultats d'absorption
- Influence de divers facteurs
- Définition du rendement
- Conclusion

PARTIE GENIE CHIMIQUE

- Influence de quelques facteurs
- Calcul des H.T.U.
- Conclusion

APPAREILS

L'étude de l'absorption est réalisée dans un appareil semblable à celui utilisé industriellement.

Il comprend essentiellement , comme l'indique la figure 1, une tour à garnissage dans laquelle raissele la solution d'épuration, tandis que le mélange gazeux circule à contre-courant.

Le circuit liquide fonctionne en continu.

On peut donc distinguer deux parties : GAZ et LIQUIDE dont voici une brève description.

GAZ

Le mélange gazeux est constitué par de l'air et du gaz carbonique ; ou de l'hydrogène sulfuré.

L'air aspiré passe directement dans un ajutage de VENTURI en cuivre (PROLABO type 0-2000) puis pénètre dans un flacon servant de premier mélangeur.

Le gaz carbonique provient d'un tube commercial de gaz liquéfié. Il est détendu à la sortie, et son débit réglé par serrage de la vis pointeau du manomètre et d'une pince de MOHR. De là, il traverse un ajutage de VENTURI (PROLABO type 0-800) puis pénètre aussi dans le précédent flacon .

Chaque ajutage est relié à des tubes manométriques en verre, agrafés sur des planchettes portant des graduations millimétriques. L'eau servant à la mesure des dépressions et par là des débits, est colorée en rouge et bleu de façon à faciliter les lectures.

Un surpresseur PROLABO aspire le gaz, et le refoule

dans un second mélangeur en tôle soudée . De là, les gaz sont envoyés directement à la tour par l'intermédiaire d'un tube plastique de 10 mm de diamètre intérieur.

Le surpresseur est commandé par un moteur ERA de 1/25 de CV à 4500 t/mn, lui-même alimenté par l'intermédiaire d'un rhéostat demi-circulaire RC de 150 Ω branché sur un REGUVOLT ALTEA nous assurant une différence de potentiel stabilisée à ± 1 volt.

On peut de cette façon obtenir les débits voulus, avec précision .

En moyenne les dépressions enregistrées varient de 90 à 300 mm pour l'air , et de 3 à 15 mm pour le gaz carbonique . La sensibilité des manomètres est excellente et la stabilisation des débits en cours d'opération ne pose aucun problème.

Les gaz intimement mêlés pénètrent dans la tour par un tube soudé débouchant au-dessus du niveau liquide , de façon à empêcher l'introduction du liquide dans le circuit du gaz.

Lorsque nous avons fait des essais avec l'hydrogène sulfuré, nous avons dû ajouter à l'ensemble un appareil producteur et un gazomètre.

APPAREIL PRODUCTEUR DE GAZ SULFHYDRIQUE

Il est constitué par un ballon pyrex de 3000, recevant le sulfure métallique, et portant un tube de sûreté destiné à évacuer les surpressions possibles.

Dans le col du ballon s'adapte une boule à brome à robinet compte-gouttes qui laisse échapper l'acide chlorhydrique , tandis que le gaz sort par une tubulure latérale.

GAZOMETRE

C'est le classique appareil de

REGNAULT de 50 litres de capacité, en cuivre galvanisé.

Lors d'un essai avec l'hydrogène sulfuré, on règle le débit de sortie du gaz par celui d'entrée d'eau dans l'appareil, le tube de raccordement étant muni d'une pince de "OMR".

REMARQUES

1° Le brassage des gaz peut être considéré comme satisfaisant, car à l'action des deux mélangeurs s'ajoute le régime turbulent dans les tuyauteries.

2° Si le surpresseur à palettes a tendance à chauffer à grande vitesse, les gaz sont refroidis avant d'entrer dans la colonne pendant leur parcours dans les tubes.

Nous avons d'ailleurs vérifié ces deux points par des dosages et des mesures de températures.

3° Dans le cas d'essais avec l'hydrogène sulfuré nous avons repris les gaz de sortie par un tube les véhiculant à l'extérieur.

4° Les robinets utilisés sont à voie large (8mm) de façon à conserver la vitesse de circulation.

LIQUIDE

Le mélange absorbant, placé dans un flacon de 3000, est aspiré par l'intermédiaire d'un tube en matière plastique transparente de 14 mm de diamètre, par une pompe à engrenages ZAVATIERRO type Z.F. 0/250 l/h, entraînées par un moteur électrique ERA de 1/15 de CV à 3500 t/mn. Ce moteur possède une poulie à gorge de 20 mm de diamètre, dans laquelle s'engage une courroie de caoutchouc entraînant la poulie de 150 mm de la pompe. On a donc une démultiplication mécanique de 7,5 à 1.

Ce moteur est alimenté par l'intermédiaire d'un rototransformateur SUPREIL permettant d'obtenir toutes les

différences de potentiel désirées entre des positions initiales 0-60 ; 60-120; et 70-130 volts.

La pompe enfin peut subir l'action d'un frein mécanique agissant sur la poulie d'entraînement.

L'ensemble a l'avantage de ne se jamais désamorcer même en cas d'aspiration accidentelle d'air; il démarre et stoppe instantanément.

Il nous faut une gamme de vitesses de circulation assez étendue , et c'est la justification du transformateur variable et du frein mécanique . Certes la solution n'est pas très orthodoxe , qui consiste à freiner une poulie alors que le régime du moteur est variable à volonté . Mais en fait, si l'on diminue cette vitesse jusqu'à obtention du régime voulu, (lorsque celui-ci est faible cela correspond à une alimentation sous 40 à 50 volts) la résistance élevée de la pompe , due aux frictions dans les engrenages , à la hauteur de travail et à la viscosité des solutions , ne permet pas au moteur l'entraînement continu nécessaire pour obtenir un ruissellement correct. Nous avons donc été amené, pour l'obtention des faibles débits , à augmenter la tension et à freiner légèrement l'axe de la pompe.

De la pompe , le liquide est refoulé par l'intermédiaire d'un tube plastique , à un flacon de 3000 posé à l'envers sur un échafaudage métallique . Ce régulateur de débit liquide est à 1,20 m au-dessus de la colonne, et à 0,60 m en arrière de celle-ci. Il est muni d'un tube de sûreté pour l'évacuation de l'air comprimé lors de l'arrivée du liquide , ou pour la rentrée d'air lors de l'arrêt de l'essai.

La solution est admise à traverser la tour après passage dans un robinet à trois voies obliques. Elle coule alors en pluie sur le garnissage grâce à une sorte de pompe d'arrosoir en pyrex. Au bas de la tour , un tube souple la ramène à un flacon réserve , où la pompe la reprend .

COLONNE

La colonne d'absorption utilisée est constituée par un tube en verre pyrex de 8 cm de diamètre intérieur (9 cm de ϕ extérieur) et de 145 cm de hauteur.

Elle est fermée en bas par un bouchon de liège percé de trois trous : l'un pour l'arrivée du gaz , l'autre pour le départ du liquide et le troisième de diamètre deux fois plus élevé, pour l'évacuation rapide de la solution en cas d'incident. Au sommet de la tour , un autre bouchon est percé d'un trou pour l'arrivée du liquide et d'un autre pour le départ de gaz.

Ces fermetures ,quoiqu'excellentes, sont paraffinees comme toutes celles de l'unité de façon à augmenter la sécurité .

La colonne est garnie pour la majorité des essais d'anneaux de Raschig découpés à la cisaille dans un tube en chlorure de polyvinyle transparent de diamètre extérieur 15 mm et dureté 1000 (norme SAINT-GOBAIN). On lira au chapitre consacré aux essais de garnissage tous autres détails relatifs à ceux-ci.

Remarquons simplement ici que ces éléments nous ont donné toute satisfaction: leur empilement ne donne pas lieu à la formation de chemins préférentiels , il n'y a pas d'écroulement au bas de la colonne et le liquide n'a aucune difficulté à se ressenter au fond .

La surface lisse de ces anneaux et leur faible poids militent de plus en leur faveur dans le cas d'appareils de laboratoire.

On notera enfin que dans le cas d'anneaux de grosse taille (supérieure à 15 mm) il serait bon de dépolir un peu l'intérieur de la colonne afin de diminuer l'effet de ruissellement sur les parois, comme l'a signalé TREYBAL (47) .

NOTE

On remarquera que notre installation diffère totalement de celles utilisées jusqu'ici. En effet, LAFITE, LAFITE et LAFITE (5, 7, 8) ont réalisé leurs essais dans une série d'autoclaves plongés dans un bain thermostatique, le gaz carbonique pur ou dilué sortant bulle à bulle dans la solution agitée, cependant que LAFITE (8) utilisait une très petite colonne de quelques centimètres de hauteur sur 1 à 2 cm² de surface, garnie de billes de verre. D'autres auteurs, tels que FRANKLIN et LAFITE (15) se sont servis directement d'appareils industriels, tout en se limitant au cas de colonnes à plateaux dans lesquelles, on le sait, les mousses faussent quelque peu les résultats.

Nous avons cherché, quant à nous, une solution moyenne, proche à la fois du laboratoire et de l'unité pilote.

PRODUITS ABSORBANTS

Les essais d'absorption ont été conduits avec les amines suivantes:

Monoéthanolamine

Diéthanolamine

Triéthanolamine

provenant des Sociétés NAPHTACHIMIE et CARBOCHIMIQUE du TERTRE *

Méthyldiéthanolamine

provenant de la Société FLUKA de Suisse, ce produit n'étant ni fabriqué, ni vendu en France.

De façon à nous rapprocher le plus possible des conditions industrielles, nous avons demandé livraison des produits qu'employaient les unités d'absorption. Ces composés possédaient les caractéristiques suivantes:

MEA *



	<i>Théorique</i>	<i>Mesuré</i>
d_{20}	1,018	1,018
n_D^{20}	1,4539	1,4540
σ_{eau}	∞	∞
PM	61	61
BP	172°	172°

* Nous profitons de l'occasion ici offerte pour remercier bien vivement ces Sociétés de l'envoi gracieux de ces produits.

* Dans la suite de notre exposé nous adopterons ces symboles simplifiés pour désigner chaque absorbant.

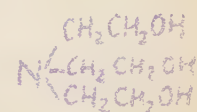
DEA *

	Théorique	Mesuré
d_{20}^{20}	1,4766	1,4762
n_D^{20}	1,4776	1,4767
σ_{eau}	∞	∞
PM	105	105
BP	269	269/70



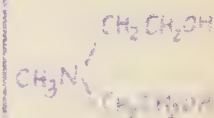
TEA *

	Théorique	Mesuré
d_{20}^{20}	1,13	1,1292
n_D^{20}	1,4852	1,4845
σ_{eau}	∞	∞
PM	149	149
BP	277	277/78



MDEA *

	Théorique	Mesuré
d_{20}^{20}	1,003	0,99
n_D^{20}	1,4678	1,4668
σ_{eau}	∞	∞
PM	119	119
BP	247	246/48



Les produits employés ont des caractéristiques très proches de celles des produits purs et on peut les considérer comme tels.

MARCHE d'un essai

Tandis que la solution est placée dans le réservoir inférieur, le compresseur atteint son régime de fonctionnement.

On règle alors les débits gazeux à la valeur désirée et les contrôle, cependant qu'ils balayent la tour durant une dizaine de minutes. Le but de ce balayage est double :

1° La colonne est exactement saturée du mélange gazeux de composition connue.

2° La détente du gaz carbonique provoque un refroidissement, donc une formation de neige carbonique qui, obstruant un peu le passage, diminue le débit. Après quelque temps il y a stabilisation (10 mn environ).

La pompe est alors mise en route ; le liquide s'élève jusqu'au niveau de réserve, qu'on laisse se remplir un peu de façon à constituer une sécurité. On ouvre alors le contact d'admission, et déclenche en même temps le chronomètre.

La solution coule à travers le garnissage et l'on règle les débits d'entrée et de sortie de façon à les équilibrer, tout en laissant une couche de 3 cm de liquide au fond de la tour pour empêcher toute échappée du mélange gazeux par l'espace inférieur.

Pratiquement dès cet instant, l'unité peut fonctionner sans surveillance : il va sans dire que nous portons cependant attention aux différentes valeurs des débits.

Après deux minutes, nous effectuons le premier dosage de gaz carbonique restant dans le mélange à la sortie et répétons cette analyse toutes les trois minutes.

A la fin de l'essai, on laisse s'écouler tout le liquide et continue à balayer la tour par le mélange gazeux dont on vérifie la composition après une dizaine de minutes.

On s'assure ainsi que les proportions n'ont pas varié durant l'essai. En général, on ne relevait aucune différence; d'ailleurs les indications du VENTURI permettent de la déceler en cours d'opération et d'y remédier aussitôt.

DOSAGE

Le dosage du gaz carbonique restant dans le gaz est effectué à l'aide du classique appareil D'ORSAY (13). Nous nous servons suivant les conseils de MILLIN et BOLL (18) de potasse concentrée (environ 10 N). Ces auteurs signalant qu'une solution neuve donne des résultats trop forts, et qu'il y a lieu d'y faire barboter du per de gaz à l'essai auparavant, nous nous fait une solution résistante qui nous ont montré que 0,5 litre de CO_2 pour 10 cm^3 de solution, sont nécessaires pour obtenir des résultats corrects. A partir de ces données il est aisé de conserver une précision de l'ordre de 0,1 %, tout en ayant une grande facilité et une indéniable rapidité de mesure. (26, 27, 28)

DEGAZAGE

Il s'effectue par ébullition à reflux de la solution absorbante (10). Dans ce but le liquide est placé dans un ballon à reflux muni d'un réfrigérant cependant qu'un réfrigérant à boules alimente par un vif courant d'eau assure le reflux.

Le dégazage est poursuivi pendant 2 h à 2 h 30.

Il est essentiel d'agiter pour éviter les à-coups brutaux de l'ébullition.

On lira par ailleurs tous autres détails relatifs à cette opération (Chapitre: Influence du dégazage).

PROGRAMME des ESSAIS

De façon à mettre en évidence la valeur de chaque composés nous avons classé nos essais suivant le schéma ci-dessous, dans lequel les chiffres indiquent le pourcentage en volume d'absorbant dans la solution.

N° de sol.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
MDa	5	5	5	5	5	5	5	5	5
MEa	5	5	5	10	10	10	15	15	15
DEa		5	5	5	10	10	10	15	15
TEa			5	5	5	10	10	10	15

N° de sol.	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
MDa	10	10	10	15	15	15				10
MEa	5	5	5	5	5	5	10			
DEa		5	5	5		5		10		
TEa			5	5					10	

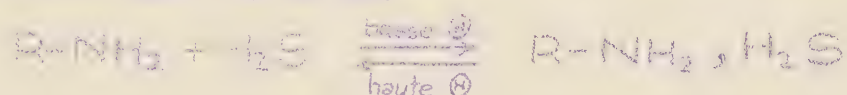
* Nous nous sommes rendu compte en réalisant d'autres essais, qu'au-dessus et au-dessous d'un certain pourcentage total d'absorbants, les résultats n'ont pas beaucoup de signification. Aussi bien, ne figurent-ils pas dans ce tableau.

PARTIE
CHIMIQUE

GENERALITES

REACTION D'ABSORPTION

L'absorption du gaz carbonique et de l'hydrogène sulfuré par les amines est basée sur les réactions suivantes:



où R représente le radical organique.

Le mécanisme complet des réactions n'est pas encore élucidé malgré les travaux de LEEBUSCH, SHNEERSON (6,7,8) pour l'hydrogène sulfuré et de CHYLER et MALONEY (4) pour le gaz carbonique.

Quoiqu'il en soit, l'équilibre de la réaction générale dépend directement de la température. D'après BOTTOMS (10) c'est à 15, 20 °C que la réaction d'absorption est maximum, compte tenu de la viscosité des solutions à cette température, tandis que la réaction inverse débute à 45° environ pour atteindre son plein rendement entre 75 et 100 °, suivant les amines.

TRADUCTION DES RESULTATS

Les résultats d'absorption sont portés sur des graphiques où sont représentés :

en abscisses: le temps t, ou le débit gazeux total G en l/g (G est une fonction linéaire de t)

en ordonnées: le pourcentage de gaz carbonique absorbé à l'instant t, nommé rendement instantané, et symbolisé par ρ

Si X_1 est le pourcentage de CO_2 envoyé, et si $(X_1 - X_2)$ est celui de gas restant à l'instant t après passage dans la colonne, on déduit la valeur de P_A par le rapport:

$$P_A = \left(\frac{V_2}{V_1} \right) 100$$

On peut également définir un rendement moyen d'absorption P_M rapport du volume de CO_2 absorbé (V_2) au volume de CO_2 envoyé (V_1)

$$P_M = V_2 / V_1$$

Ce rendement est égal au rapport des aires S/Σ suivantes:

S : aire limitée par la courbe d'absorption, les axes et une droite perpendiculaire à l'axe des abscisses pour $t = 60$

Σ : aire limitée par les axes, la valeur $P_A = 100\%$ pendant 60 mn, et la perpendiculaire à $t = 60$ mn.

De la même façon on peut écrire $P_M = \left(\frac{S}{\Sigma} \right) 100$ où P_M sera le pourcentage moyen d'absorption.

NOTES

1^{re} Il faut remarquer que tous les essais dont il est fait état ont été réalisés au moins deux fois; l'erreur admise étant de 0,5 % sur la valeur de P_M

2^{de} Deux sortes de débits ont été utilisés

$G = 500$ l/h avec $L^* = 55$ l/h

et $G = 750$ l/h avec $L = 80$ l/h

3^{de} la valeur comparative est $\gamma_1 = 10\%$. Elle est dite "standard" ou "de comparaison".

4^{de} Tous les essais ont été réalisés après des élagages convenables.

* L représente le débit liquide

EMPLOI d'ABSORBANTS PURS

MONOETHANOLAMINE MEA

Nous avons employé les solutions suivantes:

XVI'	à 5%	d'amine en volume		
XVI	à 10%	"	"	"
XVI"	à 15%	"	"	"

A) SOLUTION XVI'

Cette solution épurant le mélange standard conduit à un rendement égal à 44 % (ρ_H) avec des valeurs de ρ_L atteignant 95 % durant les quatre premières minutes.

N O T E

On admettra dans la suite du travail que, durant la première minute d'absorption, la courbe des résultats passe de la valeur zéro à la valeur maximum du rendement instantané de façon continue.

B) SOLUTION XVI

Agissant sur le mélange gazeux standard, elle donne: $\rho_L = 68,2\%$ avec d'excellents rendements instantanés à savoir 89 à 98 % durant 22 minutes. La courbe a une allure régulière avec une chute toutefois assez rapide, l'amenant à un palier se situant à $\rho_L = 27\%$ environ (Voir courbe N° 1). Le titre de cette solution est 1,08 N.

C) SOLUTION XVI "

15 % d'absorbants

n'augmentent le rendement que d'une dizaine de points ($Q_0 = 79.2\%$) mais le gain est plus net sur la valeur des rendements instantanés. On obtient en effet : $0.4 < Q < 0.9$ durant 35 mn; la chute de la courbe a la même allure que dans le cas précédent. Les pertes au dégazage ont légèrement augmentées.

C O N C L U S I O N

Le monoéthanolamine semble un réactif de choix pour l'épuration du gaz carbonique. L'augmentation de la richesse aminée de la solution ^{ne} traduit pas toutefois par un gain proportionnel à cette augmentation. Il est remarquable malgré tout que les excellentes valeurs du rendement instantané en soient favorablement modifiées; ce fait permettrait d'augmenter la durée du cycle de fonctionnement dans le cas d'une petite unité discontinue .

Cette amine permet une épuration très proche de la perfection , son désavantage résidant seulement dans les pertes au dégazage.

DIETHANOLAMINE DEA

Solutions	XVII	à 5 % d'amine en volume			
	XVI	à 10%	"	"	"
	XV	à 15%	"	"	"

A) SOLUTION XVII "

On obtient $P_M = 34\%$ et un rendement instantané maximum égal à 80 % durant 3 mn soit

un net écart par rapport à la solution précédente

B) SOLUTION XVII

Elle donne les résultats suivants, relatés par la courbe de $1 - R_{\infty}$ soit la "la courbe de $1 - R_{\infty}$ par rapport à la solution XVI". On constate la quantité d'amine ou plutôt pratiquement le rendement, et on obtient une solution qui contient la composition avec la solution XVI. Il faut noter que la teneur en amine est de 1,2 % soit une différence très petite de fait pour sur la courbe des résultats les meilleures valeurs de R_{∞} oscillent entre 92 % et 93 % durant 15 minutes, pour atteindre le palier à $R_{\infty} = 94$ de façon lente et régulière.

Cette amine n'épure donc pas aussi bien que la MEA puisqu'elle laisse échapper un peu de gaz carbonique au début de l'opération.

C) SOLUTION XVII"

Le gain d'absorption s'est brusquement stabilisé. On obtient $R_{\infty} = 95\%$ soit un gain net de 5,5 points alors que l'écart entre les solutions XVI et XVII" est de près de 11 points. Les valeurs du rendement d'absorption n'ont pas augmenté, la DEA semble plafonner à $R_{\infty} = 95$. On obtient $93 < R < 95\%$ durant 25 mn environ pour atteindre la même valeur asymptotique.

CONCLUSIONS

La diéthanolamine présente, lorsqu'elle est diluée à 10 % un maximum d'absorption, dont la valeur n'est que faiblement affectée par une augmentation de titre aminé de la solution. De là découle, et ce est dénoté par un rendement à l'instant t égal à 95 % ce qui est bien en dessous de celle de la MEA. Il faut donc pousser l'épuration doit être très poussée et que l'on recouvre les pertes de MEA, il faut opérer

avec deux colonnes comme le signale FOUCHIER (38,16) ; dans l'une on opère avec la DEA, dans l'autre de plus petite taille lui faisant suite, on parfait l'absorption grâce à la monoéthanolamine.

Il faut de plus remarquer que la chute des rendements représentant l'action de la DEA et de la DEA est très différente. Dans le premier cas, après un excellent départ la pente devient très rapide; dans le second au contraire, l'absorption est moins parfaite mais la pente de la courbe est beaucoup moins brutale et le palier légèrement plus élevé.

Il est de plus curieux si la DEA se comportait régulièrement, alors que son homologue supérieur réagissait plus lentement et portant plus régulièrement.

Il sera particulièrement intéressant de vérifier ce point dans le cas de solutions comportant un mélange d'amine.

TRIETHANOLAMINE TEA

Solutions	XVIII'	à 5 % d'amine en volume
	XVIII	à 10 % " "
	XVIII''	à 15 % " "

A) SOLUTION XVIII'

Les rendements sont satisfaisants vis à vis du gaz carbonique seul puisque $\bar{P}_g = 14,5\%$ avec $\bar{P}_g$ maximum à 43 % et chute très rapide de la courbe.

B) SOLUTION XVIII

Bien que le titre en normalité soit faible (0,72 N) la solution est visqueuse et il devient difficile de régler les débits liquides. On a doublé le volume d'amine et là encore le rendement moyen obtenible presque $\bar{P}_g = 11,8\%$, le maximum du rendement instantané

étaient atteints pour 50 % suivi aussitôt d'une chute rapide menant à un palier situé à 17 % environ.

C) SOLUTION XVIII

La viscosité élevée de la solution gêne l'écoulement et le pompage, tandis que les remous sont très violents et produisent du bouillonnement. Comme dans le cas des solutions du groupe XVII, on obtient une stabilisation des résultats: P_m vaut 33 %, P_L maximum valant 54 %.

C O N C L U S I O N

Cette amine donne de très mauvais résultats face au gaz carbonique, lorsqu'elle est pure, et il devient très important de savoir si les résultats ci-dessus se retrouvent, lorsqu'elle est dans un mélange plus complexe. Sa faible fluidité ne doit pas être un inconvénient majeur dans l'essai d'étude d'absorption sélective (I, 2, 20, 25).

METHYLDIETHANOLAMINE MDEA

Solutions	<u>XIX</u>	à 5 % d'amine en volume
	<u>XIX</u>	à 10 % " "
	<u>XIX</u>	à 15 % " "

A) SOLUTION XIX

Une solution à 5 % de méthyldiéthanolamine donne un liquide clair et très fluide à très forte ammoniacale. Avec le mélange de comparaisons on obtient $P_m = 34$ % et $P_L = 53$ % direct à 5 minutes, soit un meilleur résultat qu'avec la solution XVII, quoiqu'inférieur à celui de la XVI.

B) SOLUTION XIX

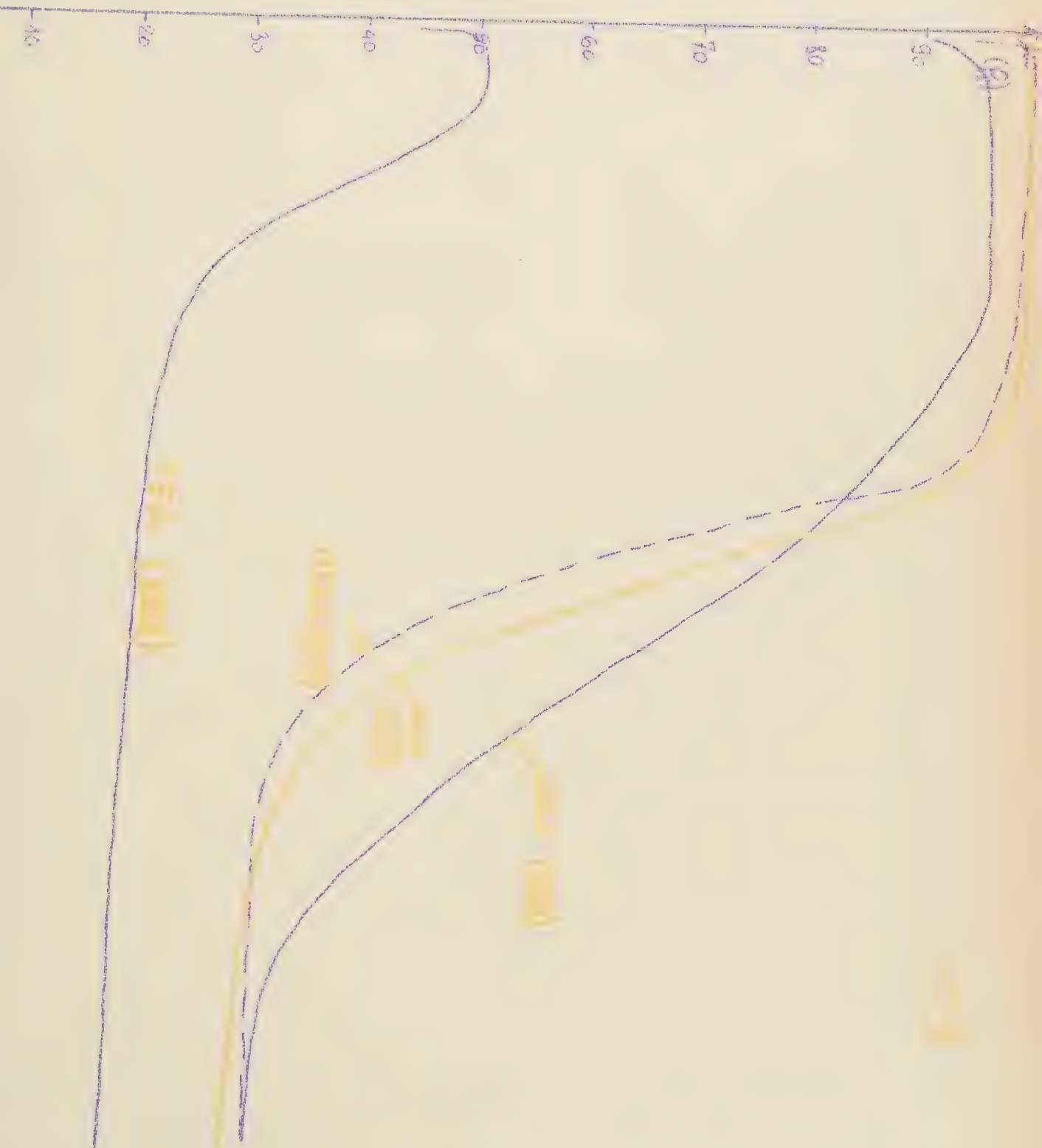
De la courbe jointe on tire: $P_M = 60\%$ et $99 > P_R > 95$ durant près de 20 minutes. Comme dans le cas de la monoéthanolamine la pente devient ensuite sévère, menant rapidement à un palier situé à $P_R = 30\%$ environ. Au point de vue du rendement global, la solution, dont le titre est 1,12 N, est moins efficace que les solutions XVII et XVI, mais elle devient plus intéressante que la XVI si l'on considère qu'elle atteint une meilleure épuration au début de son emploi. Elle paraît un peu analogue, dans ces résultats à la monoéthanolamine, c'est à dire un absorbant atteignant rapidement sa saturation.

C) SOLUTION XIX "

La viscosité n'augmente pas sensiblement et le débit liquide reste facilement réglable. On obtient $P_M = 69\%$ et $99 > P_R > 95$ durant près de 27 minutes, soit de ce dernier point de vue un net avantage conservé vis à vis de la diéthanolamine.

C O N C L U S I O N

La méthyl-diéthanolamine nous paraît un absorbant très convenable du gaz carbonique, son action rapide est comparable dans ses grandes lignes à celle de la monoéthanolamine.



REMARQUE

FRAZIER, MILLER et KOHL étudiant l'action de la MDEA ont tracé la courbe exprimant le rendement R , rapport du nombre de molécules de gaz carbonique absorbées au nombre de molécules d'amines employées, en fonction du débit gazeux G que nous reproduisons ci-après .

On remarque un écart considérable entre les valeurs obtenues en comparant la MEA et la MDEA , mais il convient de noter que, à notre avis , ces différences ne suffisent pas à montrer que l'absorption est meilleure avec l'une plutôt qu'avec l'autre.

En effet , la valeur de R ainsi défini ne rend pas compte de tous les phénomènes d'absorption - ne dépendant pour une même donnée et toutes conditions égales par ailleurs que de la quantité d'absorbant employée -. Il est parfaitement possible , en faisant varier les concentrations d'amines, d'obtenir des valeurs de rendements R parfaitement comparables.

Or , dans le cas d'une absorption sélective le but à atteindre n'est pas, à notre avis , d'assurer le " plein emploi " de tel ou tel composé , mais bien plutôt de séparer l'un ou l'autre des gaz, quitte , si besoin est à augmenter la concentration en amine .

Il s'agit de trouver un composé absorbant bien le gaz carbonique et mal l'hydrogène sulfuré et à cet égard la méthyl-diéthanolamine ne convient pas du tout.

On a vu , ci-dessus qu'elle absorbait le gaz carbonique presque aussi bien que la MEA et l'on sait qu'elle absorbe très bien l'hydrogène sulfuré. (5, 15, 32)

La seule différence , en fait entre ces deux amines est la suivante: dans les mêmes conditions la molécule de MDEA sera saturée de CO_2 alors que celle de MEA ne le sera pas . Mais ceci n'a qu'une importance négligeable puisque la durée d'un cycle opérationnel est variable à volonté



N° 2

Résultats de FRAZIER
MILLER
KOHL

Il est bien plus tentant pour résoudre le problème d'utiliser la triéthanolamine . On sait , en effet , qu'elle absorbe bien l'hydrogène sulfuré (10) et nous verrions plutôt à l'employer dans une première tour, les gaz seraient débarrassés de l'hydrogène sulfuré par la TEA utilisée dans une tour de très faible absorption en gaz carbonique , puis dans une seconde tour , un lavage à la MEA enlèverait ce dernier gaz.

On pourrait de cette façon assurer de plus le plein emploi des amines.

Remarquons d'ailleurs en conclusion , que les essais des auteurs précités , transposés à l'échelle industrielle n'ont pas eu le succès escompté. Il faut certes noter qu'ils se sont déroulés à l'aide d'une colonne à plateau , moins adaptée au problème qu'une tour à garnissage , mais devant les résultats décevants obtenus , malgré de nombreuses modifications ils abandonnèrent leurs expériences .

EMPLOI DE MÉLANGE D'ABSORBANTS

A) GÉNÉRALITÉS

Nous avons vu l'action de chacun des composés aminés, face au gaz carbonique, lorsqu'ils sont seuls en solution. On peut se poser la question de savoir si ces propriétés se conservent lorsqu'on mêle les amines entre elles, ou si elles se modifient et de quelle manière.

Mais tout d'abord pourquoi mélanger les amines ?

On réalise des solutions comportant plusieurs absorbants, en quantité variable pour différentes raisons, à savoir principalement :

1^o Si les amines seules sont aptes sous certaines conditions à résoudre un problème d'épuration d'un gaz ne contenant comme impureté qu'un seul des deux gaz carbonique ou sulfureux, aucune n'est parfaitement adaptée à l'épuration sélective d'un mélange gazeux de ces deux composés. Un mélange judicieux de telle et telle amine ne pourrait-il, en associant qualités et défauts des composés mis en oeuvre, résoudre plus parfaitement le problème ? Pour le savoir il est nécessaire de connaître les interactions entre les amines, et d'en tirer les conclusions.

2^o Chaque amine a, en dehors des résultats d'absorption auxquels elle conduit, des inconvénients propres. C'est ainsi que la DEA, seule des trois amines considérées est volatile, la

TBA très visqueuse, et la MDEA extrêmement fluide. Or les problèmes de circulation liquide, d'arrosage des éléments de garnissage, comme ceux du séchage sont industriellement très importants et il convient de faciliter leur solution; le plus simple pourrait bien être l'utilisation d'un mélange d'origine.

C'est ce que nous allons étudier avec la série des " Mélanges d'absorbants ".

B) MELANGES d'ABSORBANTS

Voyons tout d'abord le rôle des amines suivantes MEA, DEA, TEA, le titre allant croissant,

SOLUTION I

Composition exacte MEA 5%
MDEA 5%

Cette solution de titre I, 01 N, donne les résultats suivants, étant entendu que dans ce qui suit le mélange gazeux est, sauf indication contraire, le mélange standard: $P_L = 4\%$ et $P_L = 97.5\%$ durant 1 mn. Le palier est obtenu rapidement et se situe à $P_L = 15\%$.

On peut en déduire les remarques ci-après:

- 1° Le rendement moyen n'a pas augmenté par rapport à la solution 'XVI' donc l'adjonction de MDEA semble n'avoir aucun effet.
- 2° La pente de la courbe obtenue est extrêmement brutale, comme si la présence de ces deux amines n'avait d'autre but que d'augmenter la rapidité d'absorption, sans que la valeur de P_L maximum soit autrement affectée.

Le titre alcalin situe cette solution assez près de la solution 'XVII' et les seuls résultats tangibles sont une diminution de P_m et une augmentation de P_L .

En conclusion, il semble que la méthyl-di-éthanolamine inhibe l'action de la MEA. Il semble enfin que les pertes par volatilité diminuent.

SOLUTION II

Composition exacte MEA 4,68%
DEA 4,68%
MDEA 4,68%

TITRE 1,475 N

On obtient $\rho_n = 58\%$ et $96 > \rho_R > 94\%$ durant 10 mn.

Là encore le rendement moyen a baissé, non seulement par rapport à la solution de référence correspondante (I^{VI}), mais également par rapport à une solution riche de 10% de MEA, DEA ou MDEA. Les valeurs de ρ ne sont pas comparables à celles obtenues avec les solutions ci-dessus citées. On note cependant une différence par rapport aux solutions de référence de diéthylammonium, c'est que la pente de la courbe devient moins brutale.

Ainsi, l'adjonction de DEA semble corroborer notre hypothèse de "trouble d'absorption" se traduisant par une déstabilisation de la résultante d'absorption.

SOLUTION III

Composition exacte MEA 4,41 %
DEA 4,41 %
TEA 4,41 %
MDEA 4,41 %

Titre : 1,965 N

On obtient avec cette solution: $\rho_n = 58\%$, $96 > \rho_R > 94\%$ durant une dizaine de minutes.

Les pourcentages d'amines ayant nettement diminué par rapport à la solution I, il convient d'en tenir compte. Nous l'avons fait, rétablissant les valeurs correctes, pour obtenir un gain de 1 point sur ρ_n et de 3 mn sur ρ_R .

Deux conclusions peuvent être tirées :

1° 0,6 % de chacune des amines ne jouent qu'un rôle assez limité.

2° Le rendement a diminué nettement, compte tenu du fait que l'on a ajouté près de 200 cm³ de TBA. Cette dilution a donc considérablement l'action des autres absorbants.

* La composition exacte des solutions s'écarte quelque peu de celle donnée dans le programme des essais. Dans le but d'économiser des réactifs, en effet, nous avons dû préparer les solutions lesunes à partir des autres, sans faire appel à des calculs compliqués pour rétablir les valeurs prévues.



7. 10. 19

Si les pertes au dégazage semblent diminuer, en revanche quelques sous-produits commencent à se produire et il faut sans cesse agiter pour les réduire.

Voyons maintenant si, le titre en absorbant augmentant encore par gradations successives, on constate les mêmes phénomènes, sans trouver parallèlement une augmentation du rendement moyen dû à la grande quantité d'acides siers présentes.

SOLUTION IV

Composition exacte	MEA	9,25 %
	DEA	4,25 %
	TEA	4,25 %
	MDEA	4,25 %

Titre 2,71 N

Le rendement atteint 85%, signe de l'action très énergique de la monodiméthylamine. Parallèlement, on constate que le rendement R se maintient 15 minutes entre 97 et 95 %. L'action de la DEA est sans doute aussi celle des deux autres composés, se traduit sur la courbe par une pente moins accusée que celle obtenue avec n'importe quelle solution du groupe XVI et l'on n'atteint pas encore un palier après 60 mn, la valeur de R à ce moment étant $R = 41 \%$.

Dans un but de comparaison, nous avons fait un essai avec une solution contenant 10% de MEA et avons obtenu : $R_0 = 90\%$, $90 > R > 95\%$ durant 15 mn, puis chute brutale et palier à $R = 10\%$.

Ainsi le di, comme le tri et la méthyldiméthylamine exercent toujours un effet retardateur, que nous allons mettre en évidence par l'essai suivant.

SOLUTIONS V et V'

	V	V'
Composition exacte	MEA 7,6 %	9,25 %
	DEA 1,6 %	1,6 %
	TEA 4 %	4 %
	MDEA 4 %	4 %

La solution V donne $\rho_H = 73.7\%$ $95 > \rho > 90\%$ durant 11 min
 La solution V' donne $\rho_H = 83\%$ $95 > \rho > 90\%$ " 17 min

Ces deux solutions mettent encore une fois en évidence l'extrême rigidité de la DEA pour le gaz carbonique, au point de temps qu'elles montrent bien que le diéthanolamine joue le rôle de régulateur (on ne constate pratiquement pas de différence entre la durée des bonnes valeurs de ρ). Là non plus, on n'a pas atteint de palier après une heure d'essai.

Mais, si les valeurs du rendement commencent à devenir intéressantes, et ce d'autant plus qu'elles se maintiennent un certain temps, il en va tout autrement du dosage qui est accompagné, malgré l'agitation, de secousses brutales, heureusement encore peu nombreuses.

SOLUTION VI

Composition exacte MEA 7,4 %
 DEA 6,4 %
 TEA 8,4 %
 MDEA 3,9 %

Titre : 2,95 N

SOLUTION VI'

Même composition sauf TEA 3,9 %

La solution VI' donne $\rho_H = 78\%$

La solution VI donne $\rho_H = 61\%$

Ainsi soit-on 17 points de différence malgré un titre passant de 2,63 à 2,95 N, et un total d'absorbants de 24,4 à 28,1, et en définitive une solution n'opérant pas mieux que la IIX à 10 % contenant de TEA.

Le TEA est donc toujours un véritable poison dans les solutions destinées à absorber le gaz carbonique.

Augmentons encore le titre alcalin et comparons entre elles les trois solutions suivantes :

II VII IX



SOLUTIONS	VII	VIII	IX
MEA	12	12	11,4
DEA	9	12	11,4
TEA	9	9	11,4
MDEA	4,85	4,85	4,6
Titre	3,99N	4,28N	4,32N

Ces solutions donnent les résultats résumés ci-dessous :

VII	$\rho_H = 92,5\%$	$99 > \rho_H > 87,5$	durant 60 mn
VIII	$\rho_H = 68,5\%$	$99 > \rho_H > 87,5$	" 20 mn
IX	$\rho_H = 50\%$	$99 > \rho_H > 87,5$	" 15 mn

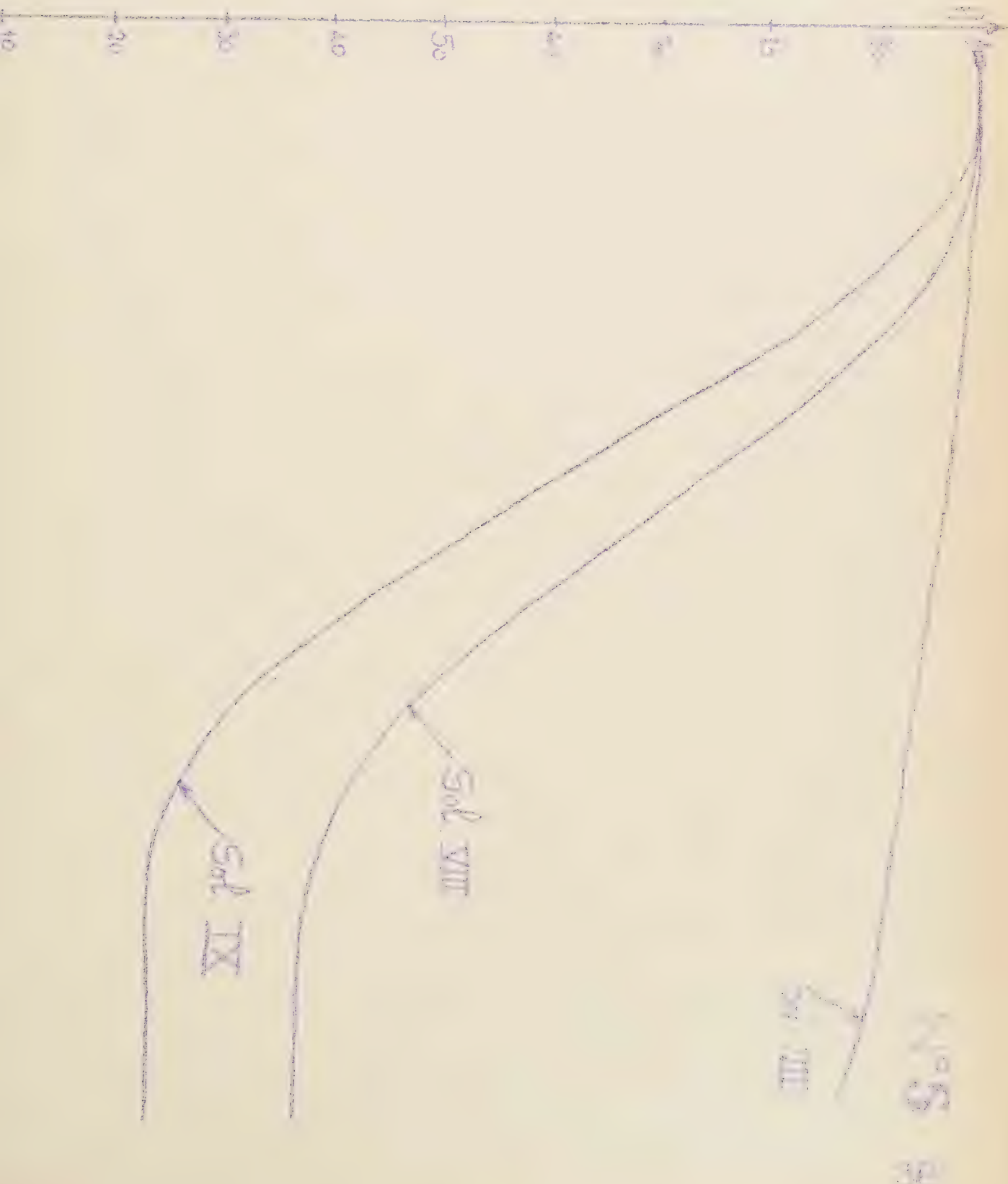
De la solution II à la VII, la quantité de MEA augmentant, la valeur du rendement moyen atteint un sommet remarquable. Nous avons là un absorbant idéal du CO_2 carbonique présentant également la caractéristique de conserver d'excellentes valeurs à ρ_H pendant toute l'opération.

Si nous passons de la liqueur VII à la liqueur VIII, la quantité de DEA augmente et le titre alcalin également. Il se produit alors un fait curieux : la diminution effective d'absorption de la mono, et non seulement diminue ρ_H , mais ce qui est plus grave, ρ_L . Elle n'a donc pas joué de rôle actif ici, vu sans doute le titre élevé en absorbants.

De la même façon agit le TEA et la perte définitive rend les mélanges VIII et IX absolument inefficaces. Il faut ajouter que l'effullescence devient extrêmement pénible, surtout pour la solution IX.

En définitive que nous ont apporté les solutions très concentrées en amine ?

Si l'on compare les résultats obtenus par toutes les solutions de numéros I à IX, et les groupes XVI, XVII, XVIII, XIX on s'aperçoit que l'on a trouvé une seule solution vraiment



intéressante ; la solution VII .

Etudions là de plus près.

Ais à part la partie montante de la courbe fixée arbitrairement, on peut l'assimiler à une parabole. L'équation suivante, vérifiée à 5 % près :

$$R_p = 97 + 0,028G - 0,97 \cdot 10^{-4} G^2$$

Dans les solutions du groupe I, II, III , et du groupe IV V VI , nous avons remarqué que la III et la I-TEA apportent des baisses de rendement sensibles avec, en contrepartie, stabilisation de la pente de la courbe . Ici, au contraire, il semble que les deux amines ont conjugué leurs rendements, puisque on obtient avec 12% de MEA, une absorption meilleure qu'avec une solution en contenant 1% à 12% (groupe XVI) tandis que quelque autre composé d'effet stabilisateur ne permet le maintien à de hautes valeurs. Il est probable que la I-TEA n'a rien changé de son action retardatrice ; les résultats proviendraient-ils donc de l'augmentation du titre en MEA ?

Nous avons cherché quelques précisions supplémentaires sur l'action de cette amine, dont nous ne connaissons l'efficacité que par le groupe XIX et la solution I .

SOLUTION X

Composition exacte MEA 5 %

Titre : 2,05 N

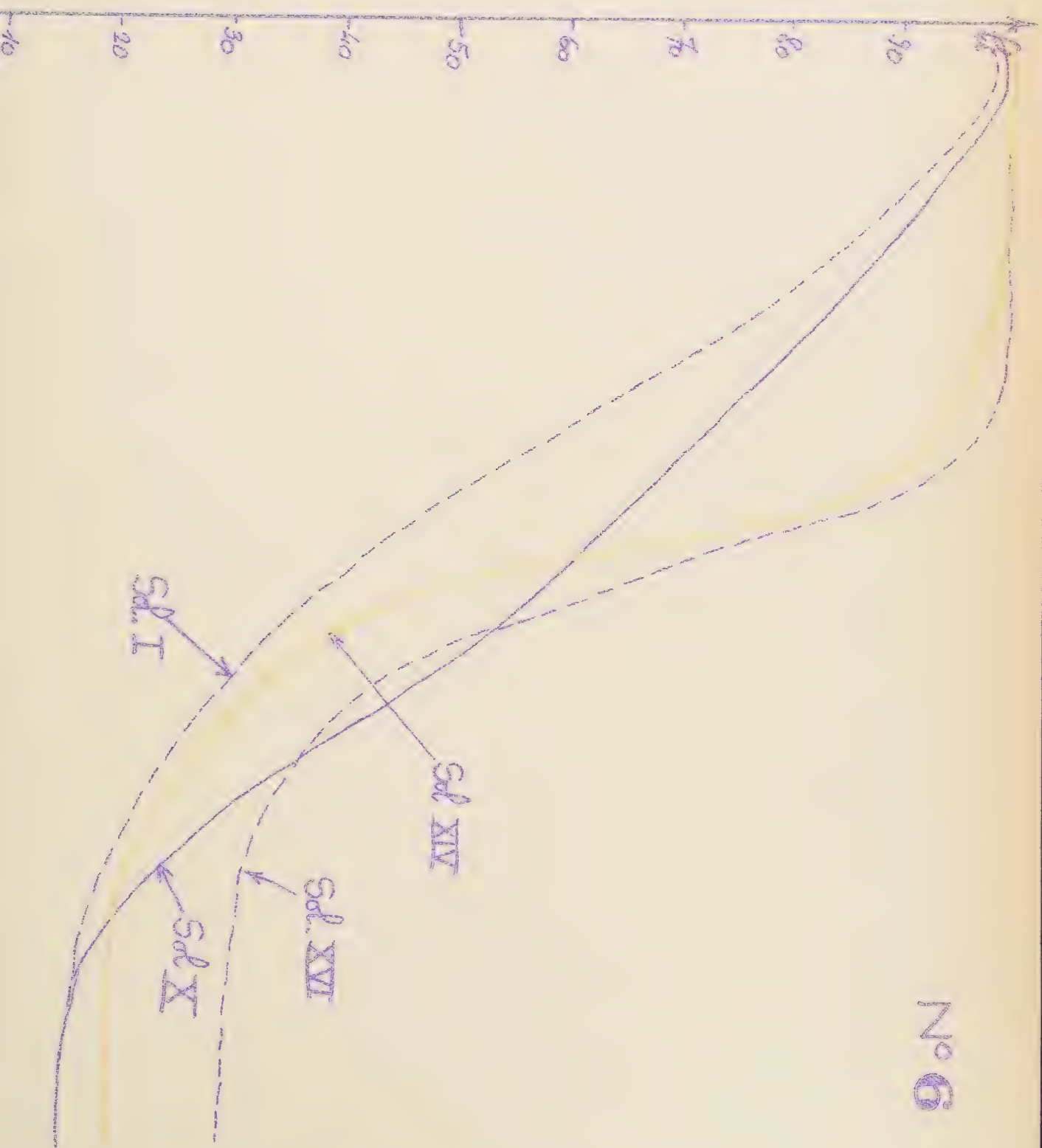
MEEA 10%

On obtient un rendement moyen de 10%, tracé par une courbe à chute assez rapide (N° 6) jusqu'à un palier à $R_p = 15$; les valeurs intéressantes de ce rendement ne se sont maintenues que 7 à 8 minutes.

Nous avons déjà remarqué (voir solution I) l'action inhibitrice de la méthyl-diéthanolamine sur le pouvoir absorbant de la monoéthanolamine , et en voici une nouvelle preuve . L'activité de ce composé doit être faible, puisque on double la quantité par rapport à la solution I .

No. 6

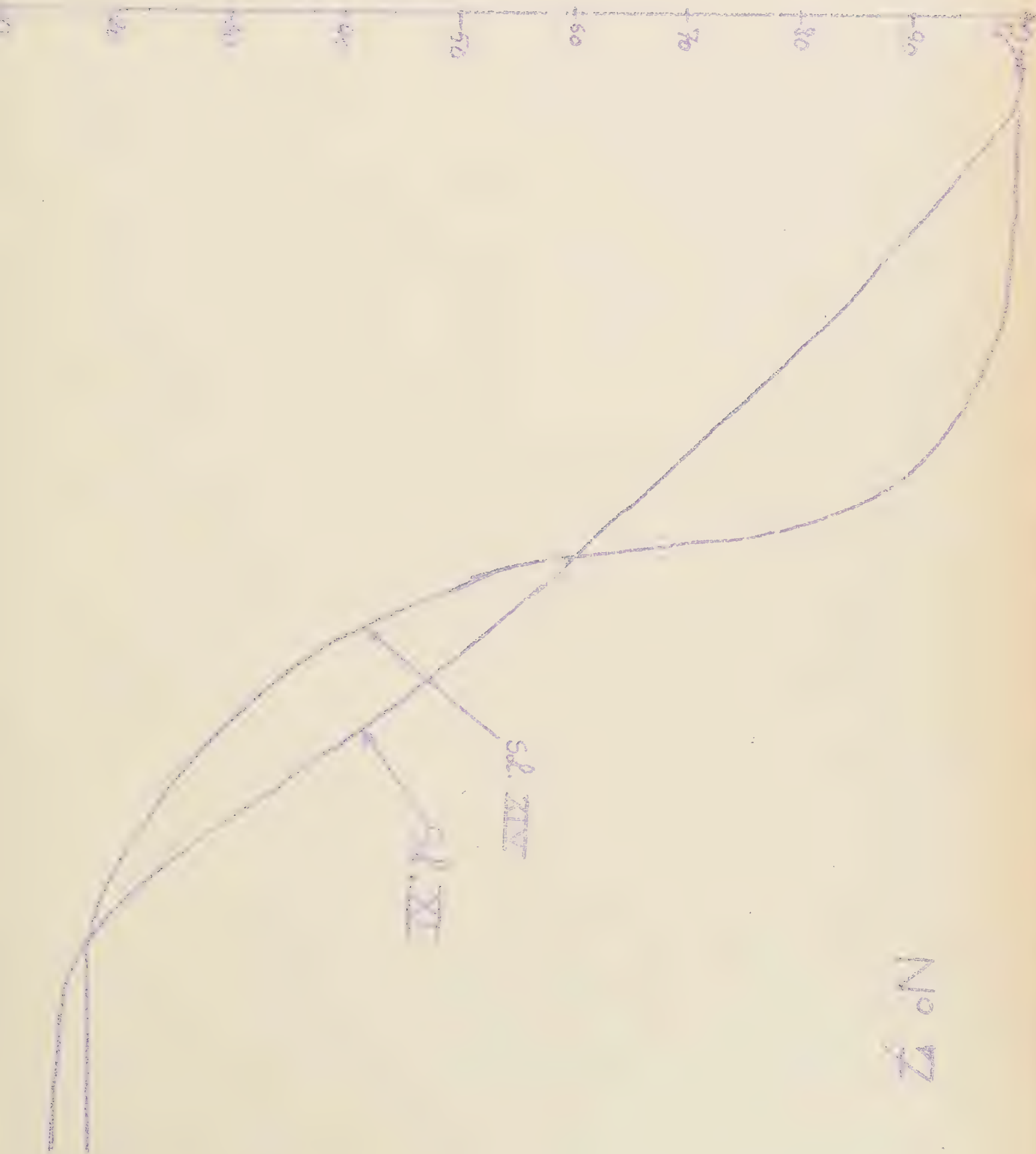
40



No. 47

Sl. XIV

Sl. XI



après les points.

On a donc une solution à 5 % de MDEA et une à 10 % de MDEA; d'autre part une solution à 5 % de MDEA donne $P_H = 54$ %, une à 10 % $P_H = 60$ % et une à 15 %, $P_H = 66$ %.

Donc, le mélange X, riche en absorbant, n'épure guère mieux que la solution XVI'; son seul avantage est d'éviter une absorption des gaz de l'air.

Ce gain presque négligeable, vis-à-vis du gaz carbonique, ne saurait justifier un avantage quelconque à l'égard du méthanol. Il serait intéressant de le vérifier.

SOLUTION XIV

Composition exacte MEA 5 %

Titre : 2,52 N

MDEA 15%

On obtient les chiffres suivants : $P_H = 59,8$ %, chute rapide, palier à 20 % et $99 > P_H > 95$ % durant 20 mn (17°).

Ainsi, même une fois, le gain est limité par le nu malgré une sensible augmentation de volume de MDEA; cependant, on note toujours une brusque diminution de la capacité d'absorption.

Si l'on admet, dans un premier examen, que la méthanolamine est une base forte, on voit que le gain apporté par

5 % de MDEA n'apportent aucun gain

10% relèvent P_H de 6 points

et 15% de 15,8 seulement.

En définitive, la capacité d'absorption de la MEA est divisée dans un rapport variable considérable et l'intérêt de son emploi, pour le gaz carbonique, est négligeable.

Examinons maintenant, à partir de solutions riches en méthyl-diéthanolamine, le rôle des autres absorbants.

SOLUTION XV

SOLUTION XI

Composition exacte MEA 4,7 %

DEA 4,7 %

Titre : 2,42 N

MDEA 8,5 %

Ce mélange obtenu à partir de la solution X donne: $P_H = 70 \%$

La présence de diéthanolamine augmente encore la capacité d'absorption. Certes, le titre en normalité a augmenté, et si l'on compare à ce point de vue à la solution XIV (1,32) on constate un gain assez net du rendement moyen.

Ainsi, comme semblent le prouver les résultats obtenus avec les solutions X et XIV, et avec la solution XI présentement étudiée, la méthyl-diéthanolamine participe à l'absorption au-dessus d'un certain seuil, vraisemblablement 10%. Elle exerce, comme le DEA seule (groupe XVII) une concentration minimum accompagnant son régime faible.

Si cette hypothèse est exacte, l'augmentation du titre en MDEA doit se traduire par une amélioration de P_H .

SOLUTION XV

Composition exacte MEA 4,5 %

DEA 4,5 %

Titre : 3 N

MDEA 20 %

On obtient un rendement remarquable $P_H = 90 \%$, lequel, comparé à celui de la solution VI de titre équivalent fait ressortir un gain de 30 points; il est donc remarquable que les hautes pourcentages en MDEA augmentent la valeur du rendement, tout en assurant une viscosité moyenne propice à une ébullition exempte de toute difficulté.

Il faut en outre noter que l'association des trois amines est très profitable puisqu'une solution à 10 % de MDEA donne $P_H = 76 \%$ et une à 30 % donne $P_H = 85 \%$.

On retrouve là les effets modérateurs de la di-éthanolamine.

Reprenons maintenant la solution XI et ajoutons une certaine quantité de TEA qui jusqu'ici, et malgré l'augmentation de titre, toujours abaissé la valeur des rendements.

SOLUTION XII

Composition exacte MEA 4,5 %
DEA 4,5 %
TEA 4,5 %
MDEA 9 %

Titre : 2,57 N

Le rendement moyen atteint exactement la même valeur et pratiquement les courbes sont superposables. Il s'agit là d'un fait très intéressant, malgré l'augmentation de la richesse en amine de la solution, on a un résultat constant, d'où semble résulter la déduction suivante : la MDEA n'appose à l'action de la triéthanolamine et ne participe pas à l'absorption (étant en-dessous de sa valeur seuil.)

L'action de la diéthanolamine doit être, malgré tout, assez importante, puisque cette solution de titre équivalent à celui de la solution XIV (sans DEA, mais avec 15 % de MDEA) conduit à un rendement supérieur.

Pour le savoir, on peut essayer d'augmenter le volume de MDEA dans la solution XII.

SOLUTION XIII

Composition exacte MEA 4,5 %
DEA 4,5 %
TEA 4,5 %
MDEA 15 %

Titre : 3,6 N

Le titre est bien supérieur à celui de la solution XIV (3,6 N contre 2,57 N) et le résultat aussi. Ce qui montre bien la participation de la MDEA à l'absorption.

On n'a pas atteint malgré tout, un rendement comparable à celui de la solution VII de titre à peine supérieur.

CONCLUSIONS

Les essais précédents nous prouvent déduire les conclusions générales suivantes:

MONOETHANOLAMINE

MEA

Utilisée seule dans une solution absorbante, la monoéthanolamine conduit à d'excellentes valeurs du rendement instantané dont la durée est malheureusement trop courte.

La pente rapide de la courbe , le palier assez bas , et les pertes importantes augmentant avec la concentration sont les inconvénients principaux de ce composé .

Nous avons pensé à diminuer ces défauts par l'adjonction d'autres amines , la monoéthanolamine conservant dans le mélange ses grandes qualités épuratrices.

Les résultats obtenus n'ont pas toujours confirmé nos espérances . En effet, si l'addition d'une quantité suffisante de n'importe quelle autre amine a pour effet de diminuer les pertes par volatilité, il en va tout autrement quant aux résultats d'absorption . Notons en passant que les pertes effectives nos solutions sont toujours demeurées assez faibles , et, par conséquent , l'erreur relative commise sur leur évaluation assez élevée . Malgré tout, les résultats de nombreux dosages ont permis de dégager le sens de la variation des pertes en fonction du titre absorbant, à défaut de leurs valeurs absolues.

Si nous considérons le rôle joué par la MEA dans une solution nous devons distinguer deux cas :

1° MEA à laquelle on ajoute d'autres amines

Dans ce cas, lorsque le titre en monoéthanolamine est faible, quel que soit le composé absorbant ajouté on constate une baisse de rendement par rapport à la solution équivalente de cette amine pure.

Lorsque le titre augmente suffisamment, il semble que la monoéthanolamine soit moins affectée.

2° Solution quelconque à laquelle on adjoint de la MEA

Le rôle joué alors par la monoéthanolamine est très net : toute addition augmente le rendement moyen, caractérisé par augmentation des mêmes valeurs de $\frac{Q}{H}$ et de leur durée.

Ce rôle est directement lié au pourcentage de monoéthanolamine ajouté dans la solution, et il est nettement perceptible à partir de 0,7 %.

DIETHANOLAMINE

MEA

Nous avons pensé, lors des essais avec le groupe XVII que la diéthanolamine, qui fournissait des rendements assez moyens, et des valeurs de $\frac{Q}{H}$ soutenues, sans atteindre le plafond de la MEA, était un composé absorbant bien, mais assez lentement le gaz carbonique.

Cette hypothèse semble par la suite se révéler exacte, puisque dans toute solution où l'on en ajoute on obtient une diminution de la pente de la courbe, ce qui nous a permis par " stabilisation des résultats " ..

Il apparaît donc que la diéthanolamine, seule ou en mélange, absorbe le gaz carbonique de façon lente et régulière. Ce schéma réactionnel est bien conservé, et peut servir

à l'amélioration des résultats fournis par la monoéthanolamine

L'avantage de la diéthanolamine à ce point de vue est indéniable, n'apportant comme corollaire qu'une légère diminution de la valeur des bons rendements instantanés, diminution que l'on peut d'ailleurs corriger en augmentant le titre en monoéthanolamine.

Notons enfin qu'elle stabilise bien les pertes de l'amine la plus volatile (LEA) et qu'elle n'est pas trop visqueuse.

Elle ne doit pas offrir d'intérêt au point de vue de la sélectivité, car elle absorbe aussi bien l'hydrogène sulfuré que le gaz carbonique.

TRIETHANOLAMINE

TEA

Signalée par quelques auteurs comme pouvant convenir à ce problème d'absorption préférentielle, la triéthanolamine nous paraît - sous réserve d'essais face à l'hydrogène sulfuré - pouvoir, en effet, aider à la résolution de ce problème.

Utilisée seule, elle présente un double avantage:

1^o Le rendement instantané qu'elle offre est extrêmement faible, et qui plus est, à peine atteint il est aussitôt pratiquement abandonné pour atteindre un palier extrêmement bas.

2^o Le rendement moyen définitif est mauvais même lorsque l'on augmente la richesse et le composé.

Dans son action vis à vis du gaz carbonique est très faible.

Or, puisque sans donner d'aussi bons résultats que la LEA face à l'hydrogène sulfuré, elle conduit néanmoins à une bonne épuraison de ce composé, on gagnerait à l'employer en absorption sélective.

Son défaut majeur est sa viscosité élevée.

En solution mélangée, la TEA conduit à un résultat extrêmement net, que l'on pouvait réduire des remarques ci-dessus à savoir, le rendement baisse toujours. On assiste de plus, malgré une augmentation du titre alcalin la plupart du temps, à de nettes modifications des bonnes valeurs du rendement instantané, et quelquefois à une diminution de la valeur palier.

Elle tend ainsi à augmenter les défauts de la monoéthanolamine ou de la méthyldiéthanolamine, en précipitant la pente de la courbe, et dans bien des cas, il faut toute la régularité réactionnelle de la diéthanolamine pour compenser ce néfaste effet.

Enfin elle augmente toujours la viscosité entraînant des difficultés de circulation et de déjaugage.

Elle n'offre donc aucun intérêt pour l'épuration de CO_2 pur.

METHYLDIETHANOLAMINE

MDEA

Quels résultats fournit la méthyldiéthanolamine, dernière venue des amines «purificatrices»?

Employée seule nous l'avons vu, elle n'autorise aucun espoir de résoudre le problème de l'absorption différentielle. Elle réagit à peu près comme la monoéthanolamine, assurant toutefois des rendements instantanés maximum moins élevés si les paliers augmentent un peu, et conduit finalement à des rendements moyens comparables à ceux de la DEA.

Elle donne, si l'on veut, les résultats de la DEA, malgré une courbe d'absorption ayant l'allure de celles de la monoéthanolamine.

En mélange, les résultats sont plus délicats à interpréter. Tant que son titre dans le liquide d'absorption reste faible, elle joue un rôle retardateur assez net, laissant à penser à son emploi en sélectivité. Au contraire dès qu'il dépasse une certaine valeur, elle semble s'unir aux autres absorbants pour participer avec eux à l'épuration.

Peut-être, puisqu'elle donne d'excellents rendements face à H_2S conviendrait-il de l'associer à la TEA - après vérification expérimentale.

Sa grande qualité, la fluidité, serait là mise à contribution de façon très intéressante.

En résumé, nous pensons, grâce à ce qui précède, avoir montré que l'on peut séparer assez facilement les composés purs vis à vis d'un mélange gazeux ne comportant que du gaz carbonique, et avoir assigné à la méthyl diéthanolamine sa véritable place parmi ces absorbants.

De plus, nous avons essayé de dégager des règles générales, nous ont présider à la constitution d'une solution, mélange de plusieurs amines et montré l'intérêt d'un tel mélange dans le cas de l'anhydride carbonique. Chaque absorbant conduit, en effet, quand il est associé à un ou plusieurs autres à des résultats nets, permettant d'en faciliter l'emploi.

Nous avons tenté de classer les résultats obtenus dans des tableaux reproduits ci-après. On notera l'arbitraire du classement, volontairement très simplifié pour augmenter la clarté.

TABLEAU des RÉSULTATS

N°	Men	Dea	Tea	ML	Σ	F _m	SP	Durée P _i max	Pente de coube	Observation
1	5			5	10		97	1 mn	Brutale	
2	10	10		10	10		96	10 mn	Moyenne	
3	10	10	10	10	10		94	10	"	
4	10	10	10	10	10		94	15	"	
5	10	10	10	10	10		90	15	...	Pas de palier
6	10	10	10	10	10		90	1	Moyenne	
7	10	10	10	10	10		87	60		Pas de palier
8	10	10	10	10	10		95	14	Brut.	
9	10	10	10	10	10		95	12	"	
10	10	10	10	10	10		95	7	Brutale	
11	10	10	10	10	10		90	2	Brutale	
12	10	10	10	10	10		95	2	"	

INFLUENCE de QUELQUES FACTEURS

ALCOOL

Les inconvénients propres à chaque amine et aux solutions complexes, vis à vis du problème de la sélectivité, nous ont conduit à ajouter de l'éthanol aux mélanges absorbants.

En effet la solubilité du gaz carbonique dans l'éthanol est à 18°, sous la pression normale, de 3 volumes pour 1, tandis que celle de l'hydrogène sulfuré est trois fois supérieure (3 volumes pour 1) selon PASCAL (17), BOLL (18) et HOGMANN et TEAST (35).

La simple dissolution physique pourrait ainsi donner des résultats intéressants.

Nos essais ont tout d'abord porté sur le dégazage. Il nous est apparu en utilisant des solutions d'alcool saturées de gaz carbonique par barbotage, que celui-ci était très bien dégazé lors du chauffage à reflux sous une colonne puissante.

Nous avons alors étudié l'influence de l'éthanol en ajoutant successivement : 5, 10, 15, 20 et 25 % de cet alcool à des solutions diverses.

Les résultats globaux sont les suivants :

pour des concentrations alcooliques comprises entre 7 et 10 %, le rendement moyen augmente plus que la loi de dissolution ne le laissait prévoir.

Au-dessus de 10 % on constate une stabilisation des rendements et un autre inconvénient apparaît : la concentration soigne est entrainée mécaniquement par l'alcool et les pertes au dégazage augmentent sensiblement.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec 7 à 8 % d'éthanol dans le solvant. Pour juger de leur importance nous reproduisons ci-après les courbes obtenues avec les solutions X et XIV.

Solution X

$$Y_1 = 14,5\% \text{ de } CO_2$$

sans alcool	: $p_H = 37\%$	Volume CO_2 absorbé 40,00
avec 8% d'alcool	: $p_H = 45,2\%$	" " " 42,2

L'alcool a permis l'absorption de 8 litres de CO_2 environ, en plus de la quantité prévue par la théorie, soit un gain de 7,35 points sur le rendement moyen mesuré.

Solution XIV

$$Y_1 = 12\%$$

sans alcool	= $p_H = 5\%$	Volume CO_2 absorbé 81,7
avec 8% alcool	= $p_H = 6\%$	" " " 87,5

Le gain est cette fois de 6 points environ.

Ces avantages sont loin d'être négligeables, quoique la cause n'appartienne pas au premier ordre.

Nous avons pensé expliquer un tel résultat par une modification de la tension superficielle qui, diminuant avec l'influence de l'alcool, augmente le pouvoir mouillant des solutions. Le contact est en effet amélioré entre les films liquides et gazeux, et il s'ensuit une augmentation du rendement moyen.

REMARQUE

conduit à penser que la libération de gaz carbonique n'est pas complète lors du dégazage. (Voir aussi ce chapitre)

18 Les dosages acidimétriques d'une solution préalablement préparée, et de la même, ayant servi à la libération puis ayant été dégazée, ne conduisent pas à la même valeur.

29 On constate de même une absorption maximum des sulfates d'absorption eux-mêmes. (Voir courbes N° 3). Ainsi pour la solution XVI la différence est de 7 litres de gaz carbonique et pour la solution XIX de 4 litres.

Ce phénomène d'absorption maximum peut provenir de trois causes :

A) De l'eau, diluant des solutions, qui absorberait le gaz carbonique et ne le rendrait pas.

B) Du gaz carbonique qui se fixe sur les amines lors du refroidissement des solutions.

C) De gaz carbonique indégazable fixé sur les amines.

Calcul de la quantité de gaz carbonique absorbée.

Exemple :

Pour une solution à 10% d'amine on a 2,700 cc/ l'eau distillée. La solubilité de CO_2 est de 0,878 volume / volume d'eau (29) soit ici :

$$2,7 \times 0,878 = 2,35 \text{ litres de } CO_2$$

Nous sommes loin du résultat.

D'autre part le dégazage de nos solutions s'est effectué à l'ébullition et il n'y a aucune raison pour que l'acide carbonique reste alors dissous dans l'eau. Ce fait nous semble d'ailleurs vérifié.

B) L'AIR

Pour remédier à l'absorption possible de l'acétylure ammoniacal de l'air, pendant le refroidissement des solutions nous les avons laissées revenir à la température ambiante sans courir de risque. Ce nouvel essai nous a confirmé un écart absolument inchangé.

C) GAZ CARBONIQUE REMANENT

Reste donc l'hypothèse:

Les solutions ont absorbé une certaine quantité de gaz carbonique qu'un dégazage même poussé ne délivre pas.

Nous pouvons vérifier ceci de deux façons :

1^{re} Introduire une certaine quantité de gaz carbonique dans une solution (soit X) , puis dégazer le plus longtemps possible , et mesurer la quantité x restant.

2^{de} Dégazer une solution contenant une quantité x de gaz en suivant en fonction du temps la décroissance de cette quantité.

Pour cela, nous introduisons le gaz carbonique par barbotage dans la solution et descendons à l'aide de l'appareil le thermomètre.

Dans le premier cas , après avoir poussé le dégazage de 1000 cm³ de solution à 100° pendant 6 h, nous avons trouvé: $x = 2,29$ l pour $X = 19,25$ l soit un volume retenu égal à 11,9 % remarquons que ce pourcentage est de 11,05 dans les cas cités page précédente .

Etude de la deuxième hypothèse: nous avons constaté que le dégazage débutait réellement à 55° .

Les 1000 cm³ de solution avaient absorbé 17,05 l de gaz carbonique. Après deux heures d'ébullition il en restait 2,35 l soit 13,8 % , après 2 h 30 , 2,07 l soit 12,15 % et cette proportion ne changeait plus pendant les heures suivantes. L'expérience près .

Les trois valeurs 11,9 , 12,05 , 12,15 sont en accord

La quantité de gaz carbonique non éliminé varie avec chaque amine ; exprimons-la en molécule de gaz par molécule d'absorbant .

Pour une molécule de MEA	0,06	molécule de gaz carbonique
" " DEA	0,035	" "
" " TEA	0,009	" "
" " MDEA	0,07	" "

Ce sont ces valeurs que nous appelons " gaz carbonique résidant " .

N O T E

On lira une de leurs applications à l'annexe
 Valeur de R

CO₂ 'remnant'



Sol. XIX fraîchement préparé

Sol. XIX utilisée une fois

PROPRIÉTÉS SURFACIQUES

MOUSSES

Les mesures de tension superficielle ont été faites au tensiomètre de JECC DU NOUY, à 18 ° C, par rapport à la tension de l'eau fixée à 73 dynes/cm (17, 29, 35).

Les matières surfaciques les plus délicates à mesurer, sont les suivantes :

MOEA	41	dynes /cm
MEA	55.7	"
DEA	56.9	"
TEA	52.7	"

Les valeurs obtenues par cette relation ne sont pas représentatives de leur valeur pour un résidu donné.

1) Tout composé ajouté abaisse la tension et par là, augmente le pouvoir mouillant et le pouvoir moussant.

2) Tout composé se trouve dans une relation entre l'abaissement de tension et le pouvoir absorbant des amines.

3) La méthyléthanolamine est celle qui augmente le plus le pouvoir mouillant.

4) Les mousses sont favorisées par le monoéthanolamine.

En utilisant l'appareil permettant des mesures précises, nous avons mesuré le pouvoir moussant par agitation d'un volume déterminé de solution placée dans un tube capillaire, comme étant lié à la hauteur de mousse et à son temps de résorption.

Pratiquement, pour les solutions contenant moins de 15 % d'ammoniaque la mousse se résorbe en 15 à 20 secondes, et pour les solutions contenant plus de 15 % d'ammoniaque, la mousse se résorbe en 30 à 45 secondes.

Pour les solutions de titre supérieur à 15 % la mousse se résorbe en 15 à 20 secondes, et la mousse tombe après 45 secondes.

Les solutions comportant plus de 10 % de monoéthanolamine voient leur temps de chute augmenté de 15 secondes environ.

L'adjonction de 10 % d'alcool n'augmente pas sensiblement le volume de mousse mais accroît de 25 à 30 secondes leur temps de chute.

Ces mousses sont relativement faibles par rapport à celles signalées dans la littérature. Il est vrai que BOTTO (10), MILLER (11), CARLIS (12), PARSONS (13) ont obtenu de meilleures performances par mélange des amines avec les alcools certains d'entre eux.

TITRES ALCALINS DES SOLUTIONS ABSORBANTES

Nous avons, dans le chapitre retraçant les résultats d'absorption, fait souvent appel aux valeurs des titres alcalins des solutions pour diverses comparaisons.

Nous aurions aimé mesurer également l'influence du pH des solutions sur les valeurs du rendement, et la variation du pH au cours de l'absorption.

Malheureusement, nous nous sommes heurté à de nombreuses difficultés du fait que les valeurs du pH sont très élevées ($\text{pH} > 13$) et ne permettent aucune détermination précise. L'emploi du potentiomètre à pH de VULPET s'est même pas possible avec l'électrode à hydrogène, ce gaz se dissolvant faiblement dans les ammes. De même les mesures par colorimétrie ne sont pas applicables.

Nous avons donc dû nous contenter de l'étude de l'influence du titre sur le rendement d'absorption. Sans vouloir nous répéter nous croyons cependant utile de faire la remarque suivante.

Si l'on groupe dans un tableau toutes les valeurs des titres en rangeant les solutions par ordre de titre croissant et si l'on trace une courbe $\rho_n = f(t_n)$ on peut en tirer quelques conclusions intéressantes.

N° de la solution	Titre alcalin	N° de la solution	Titre alcalin
XVII	0,72 N	X	2,05
XVI	0,82	XIV'	2,29
I	1,04	XI	2,42
XVI	1,08	XIV	2,52
XIX	1,12	XII	2,57
II	1,475	IV	2,72
III	1,955		

V	2,78
VI	2,95
VII	3
VIII	3,6
IX	3,98
X	4,28
XI	4,32

L'étude de cette courbe (N°10) nous confirme en effet les faits suivants :

1° Toute addition de TEA à une solution diminue la valeur du rendement moyen, même lorsque le titre alcalin augmente très notablement.

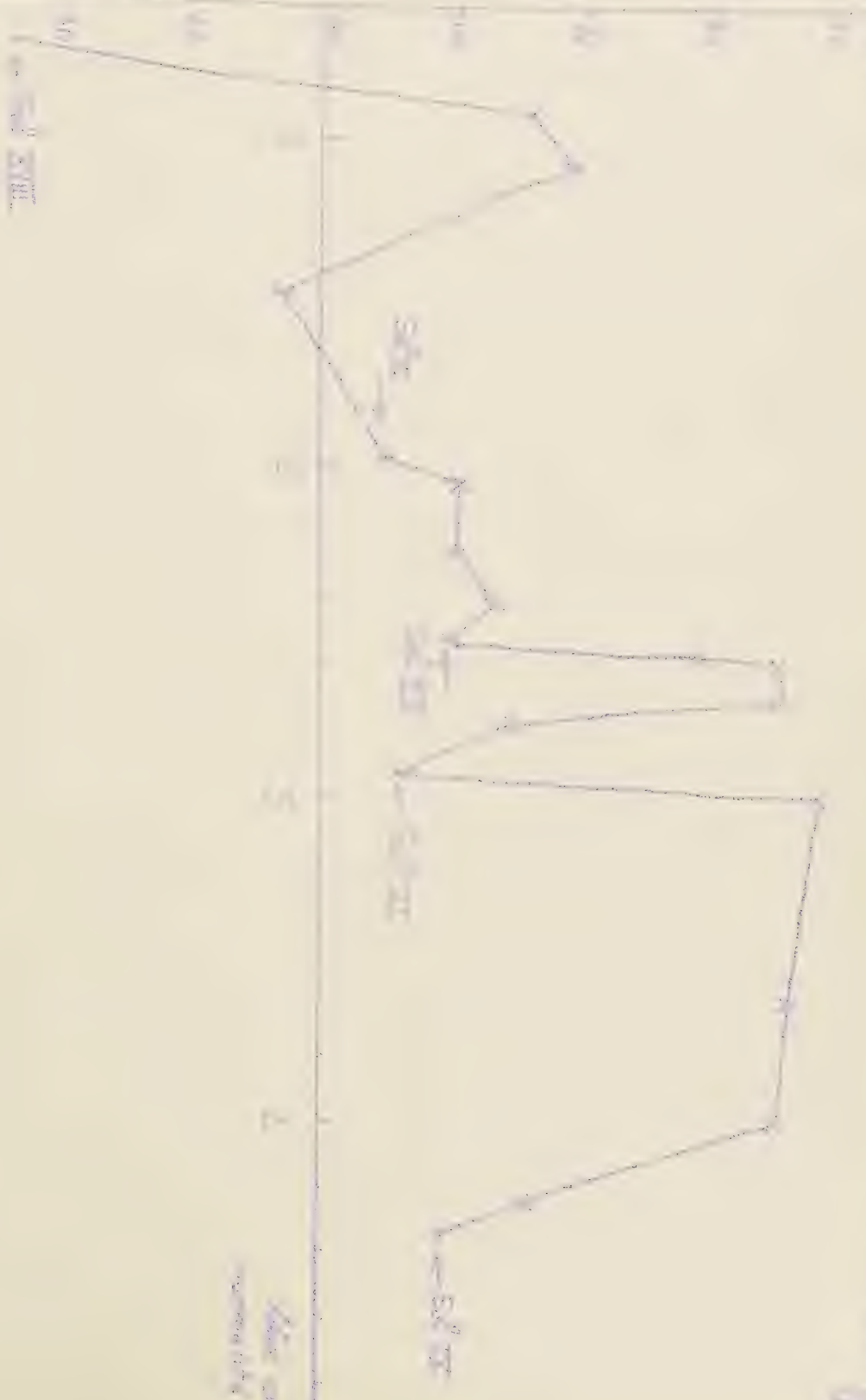
2° Le rendement moyen augmente avec le titre alcalin à la réserve ci-dessus près .

3° Il n'y a aucune relation simple entre les deux phénomènes d'où en conclusion :

Le rendement moyen augmente en fonction complexe du titre .

4° Au-dessus d'un titre $t \approx 3$ N , on ne gagne plus à augmenter l'alcalinité, car la viscosité s'élève très rapidement et le dégazage devient très délicat.

(11)



11.11.11

11.11.11

11.11.11

5/ RENDREMENT

Les résultats obtenus par LEEBOSH, SCHNEPSON et LOUDKOVSKIA (-5,7,8-) donnent la valeur la plus élevée de l'absorption à . Pour tous les autres particuliers: BOTTOMS (10) , NIEGGER(3), MOORE(24), REED(33), VERSEPUY(2), la réaction est optimum à basse température, ce qui semble plus logique .

Nous avons mesuré les valeurs du rendement pour les températures suivantes: 12,5° , 16°, 18°, 20°, 22°, 26,5° . toutes conditions égales par ailleurs .

Les résultats sont les suivantes:

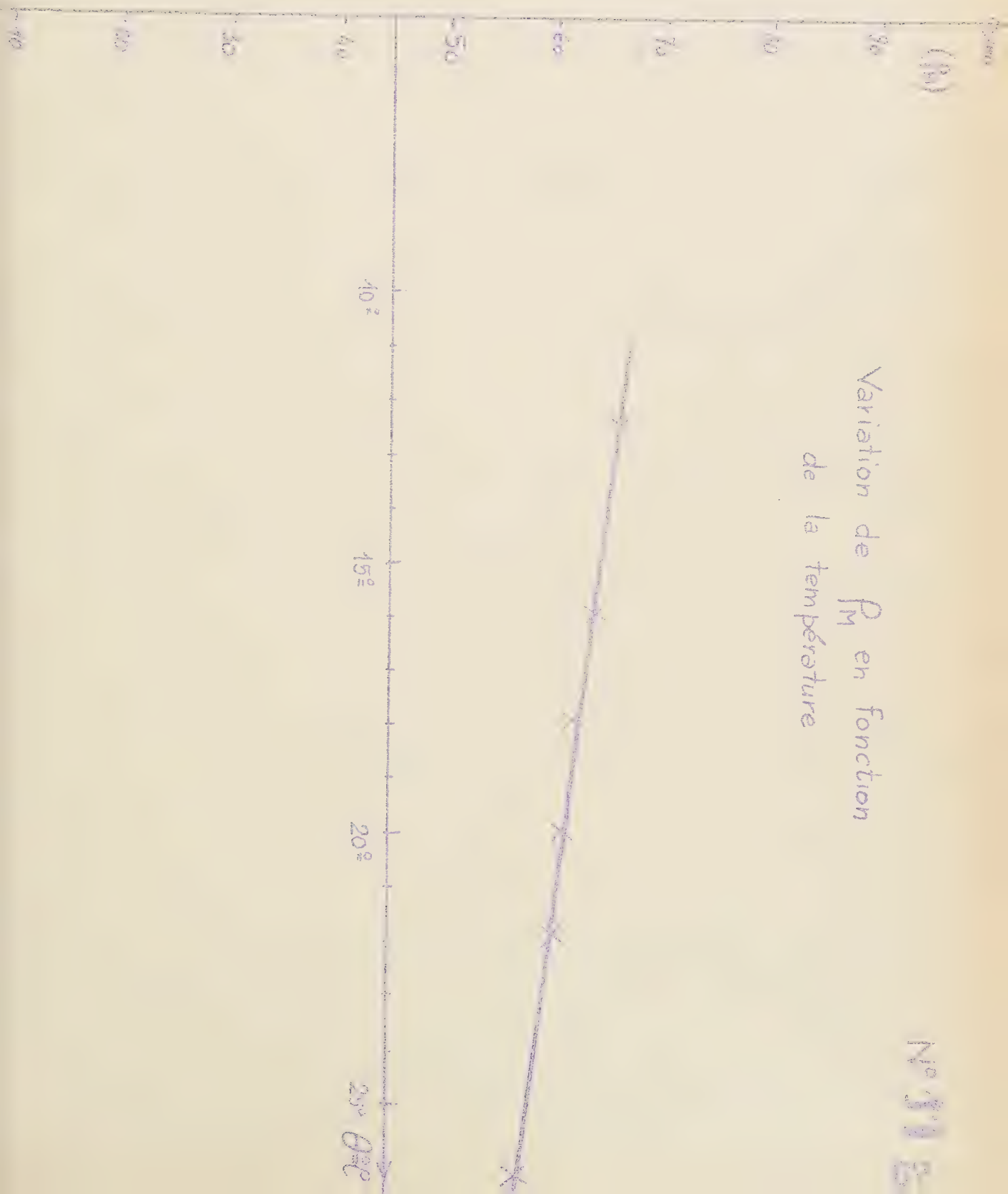
Pour 12,5°	On obtient	$R_H = 64.5 \%$
16°		$R_H = 62.5 \%$
18°		$R_H = 60 \%$
20°		$R_H = 59 \%$
22°		$R_H = 58 \%$
26,5°		$R_H = 56 \%$

Comme on pouvait s'y attendre, le rendement diminue quand la température augmente.

V O T

Ces essais ont été effectués avec la solution XIX opposée au mélange standard.

Variation de ρ_m en fonction
de la température



VOYE A L'ÉVAPORATION

rimementales étant fixées par ailleurs, le pourcentage de y_1 carbonique à épurer joue un très grand rôle dans les résultats d'absorption.

Nous avons mesuré pour chaque solution les variations de la valeur du rendement moyen, et des excellents rendements instantanés en fonction de ce paramètre.

12 P_m

Les résultats sont traduits sur le graphe N°42. Les courbes obtenues sont les suivantes : les rendements sont presque proportionnels aux y_1 et sont compris entre 5 et 20%.

Voici les équations correspondant aux composés purs :

$$\text{MEA Sol. XVI} \quad P_m = -6 y_1 + 128,2$$

$$\text{DEA Sol. XVII} \quad P_m = -6 y_1 + 127,9$$

$$\text{TEA Sol. XVIII} \quad P_m = -6 y_1 + 86$$

$$\text{MDEA Sol. XIX} \quad P_m = -6 y_1 + 126$$

13 R

Lorsque la teneur en gaz carbonique augmente, la courbe présente une allure en S. Les rendements instantanés diminuent très rapidement, comme on peut le constater en se reportant aux courbes N°43.

Nous avons mesuré toutes ces différences dans le tableau ci-après, pour les 4 solutions suivantes :

VI VII VIII IX XI XIV

N° de l'essai	x_1	Différence	Temps pendant lequel $100/P_3 > P_3 > 90/P_3$	Différence
VI	8		31 mn	
	12,2	4,2	P_3 de la VI à 8% non atteint Bon P_i pendant 14 mn	17 mn
VII	10		60 mn	
	16,6	6,6	P_3 de la VII opposée à $y_1=10\%$ non atteint Bon P_i pendant 16 mn	44 mn
VIII	11,2		15 mn	
	17	5,8	9 mn	6 mn
IX	11,75		16 mn	
	13,7	2,95	12 mn	4 mn
XI	8,5		24 mn	
	14,7	6,2	20 mn	4 mn
XIV	9		27 mn	
	12	3	25 mn	2 mn

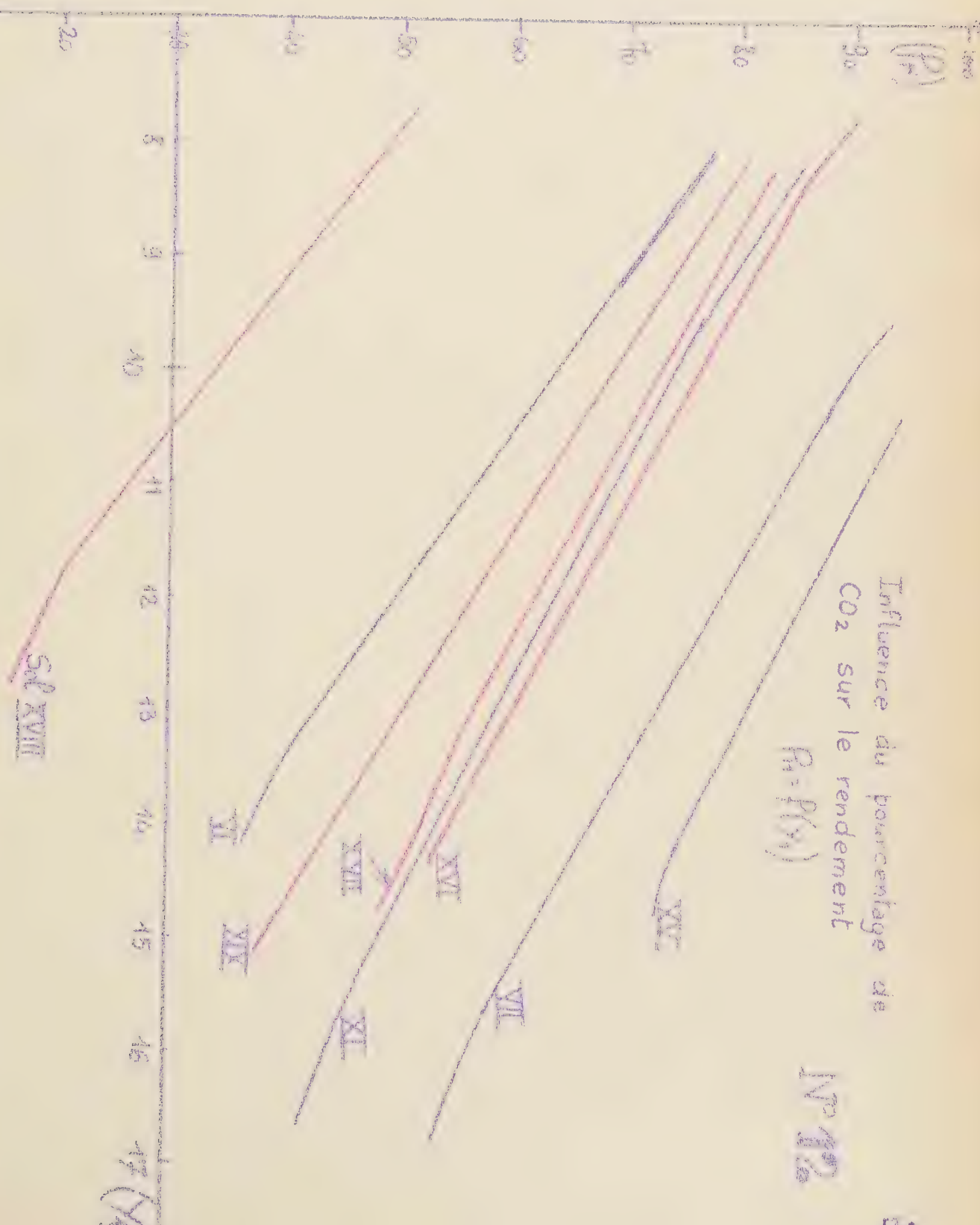
REMARQUE

Le symbole P_3 représente la valeur du rendement instantané après les trois premières minutes d'absorption, dans le cas de pourcentage de gaz carbonique le plus faible.

Influence du pourcentage de
CO₂ sur le rendement

$$R_1 = f(x)$$

N° 12





LEGALAGE

Les pertes d'amines signalées dans la littérature (voir 8,9,10,20,23,24) proviennent de divers facteurs parmi lesquels :

La température; plus elle est élevée , plus les pertes sont grandes , surtout avec la monoéthanolamine .

La composition du gaz ; divers mercaptans contenus dans les gaz , sont susceptibles de s'unissant irréversiblement aux amines , d'en augmenter la volatilité .

La vitesse de circulation ; elle favorise l'entraînement mécanique .

Relativement à ces trois points nous obtenons les conclusions suivantes:

TEMPERATURE

Pratiquement, nous avons toujours dégazé à l'ébullition tranquille pendant 2 heures à 2h 30, sous un puissant réfrigérant ascendant .

GAZ

Notre gaz ne contenait aucun mercaptan .

VITESSE

Aucune aspiration de gaz libéré , donc limitation au minimum des pertes " mécaniques " .

Et malgré tout, d'après les dosages , la monoéthanolamine est légèrement entraînée (0,5 % environ) . La différence sensible avec les colonnes industrielles , où les pertes peuvent atteindre 3 à 5 % , ne peut provenir que du reflux abondant de notre dispositif.

Les courbes d'absorption ne donnent pas une valeur nulle au rendement après 60 minutes . Au contraire un palier se dessine et ne se dégrade que lentement après 70 à 80 minutes . Les amines ne sont donc pas totalement épuisées après une heure d'épuration .

On peut vérifier ce fait d'une autre façon : une solution (10 III) saturée pendant 10 minutes à un palier à 13,5 % de gaz carbonique donne un rendement de 77% avec un palier à $P_i = 30\%$. Si nous dégèzons la moitié seulement de cette solution, un nouvel essai conduit à $P_M = 57,5\%$ avec palier à $P_i = 22\%$ et meilleur rendement instantané 98% pendant 7 mn. contre 98% durant 15 mn.

Si les amines avaient été totalement employées on aurait dû avoir : $P_M = \frac{77}{2} = 38,5\%$ et baisse des valeurs des rendements instantanés

Si nous faisons l'essai d'absorption sur une deuxième portion P_M nous avons 100% et un nouvel essai avec solution à demidégazée nous conduit alors à une valeur moyenne de 42,8% soit une valeur proche de 38,5 %

Le dégazage doit être effectué correctement sous peine de voir diminuer P_M et P_i très rapidement.

8° VALEUR de "R"

DEFINITION et CALCUL

Introduisons comme FRAZIER (4) et quelques autres auteurs (CARONET 11, MILLER 13 etc.) une notion de rendement faisant intervenir la quantité d'amine employée, de façon à définir la capacité d'absorption de chacune d'elles vis à vis de l'anhydride carbonique.

Ce rendement R s'exprime en molécules de CO_2 absorbées (n_y) par molécule d'amine employée (M) soit:

$$R = n_y / M$$

Développons chacun des termes de ce rapport.

Si V_y est le volume de gaz carbonique absorbé en litres par heure, V le volume gazeux total, et Y_M le pourcentage moyen de gaz absorbé, le nombre de molécules de gaz n_y est:

$$n_y = \frac{V_y}{22,4} = \frac{G Y_M}{22,4}$$

Quant au nombre de molécules d'amine, il est égal à:

$$M = \frac{L_A \times d_A}{P}$$

si L_A est le volume d'amine employé

d_A la densité de l'amine

P le poids moléculaire de l'amine

soit en définitive :

$$R = \frac{P G Y_M}{22,4 L_A d_A}$$

Le nombre "R" est sans dimensions.

Nous avons ainsi une relation dans laquelle P , d_A et d_A sont des constantes pour une amine et un débit total donné, soit on fait une équation donnant l'expression du rendement en fonction du pourcentage de gaz carbonique absorbé Y_M et du volume d'absorbant employé, soit

$$R = \frac{P}{d_A} Y_M L_A$$

Or cette équation est susceptible d'être représentée par un abaque en N .

L'intérêt d'un abaque est évident.

Soit un gaz à purifier contenant x de gaz carbonique, avec tel absorbant, dont on sait qu'il atteint aisément des valeurs de R comprises entre 0,10 et 0,45 par exemple; pour que l'épuration soit complète il suffit que $Y_M = x$.

Nous avons donc tracé les abaques pour les quatre composés purs de la façon suivante : pour abaque absorbant nous avons dressé un tableau des valeurs de R , Y_M et L_A obtenues à partir des courbes d'absorption dans lesquelles Y_M et L_A varient. Il nous suffit ensuite de les reporter sur les différents axes.

Ceci nous a conduit aux figures N) 14 à 15

REMARQUES

1° Nous avons bien entendu vérifié chaque abaque par quelques essais, dont nous ne faisons pas état ici pour alléger l'ensemble. Qu'il nous suffise de dire que nous obtenons les résultats avec une erreur moyenne de $\pm 5\%$ sur la valeur de R , soit en définitive une approximation suffisante compte tenu de la précision des différentes courbes nous ayant servi lors des calculs.

2° Si théoriquement les valeurs de R peuvent être comprises entre zéro et n , en fait, il est plus prudent de se limiter aux résultats expérimentaux pour en fixer des valeurs plus acceptables.

Pratiquement donc , on aura intérêt à employer :

pour la MEA	$0,06 < R < 0,25$
pour la DEA	$0,035 < R < 0,5$
pour la TEA	$0,09 < R < 0,2$
pour la MDEA	$0,07 < R < 0,35$

Les limites inférieures sont celles fixées par les valeurs du " gaz carbonique résanant " pour chaque amine

REMARQUE

Il faut évidemment tenir compte du fait que, dans la même quantité d'amine , soit par exemple 100 cm^3 , on a un nombre différent de molécules d'absorbant , soit :

1,67	molécule de MEA
1,04	molécule de DEA
0,76	molécule de TEA
0,825	molécule de MDEA

Si l'on effectue le produit (R.M) , en prenant les meilleures valeurs du rendement que nous avons obtenu , on obtient :

MEA	0,67
DEA	0,50
TEA	0,15
MDEA	0,288

Au vu de ce résultat la monoéthanolamine apparaît comme la mieux adaptée au gaz carbonique, la triéthanolamine , par contre est la moins efficace .

EQUATION : $R = f(I) \text{ ou } R = f(G)$

composition donnée ayant un certain pourcentage d'amine

10⁻²

10⁻²



Le carbonique contenu dans un mélange de débit q , la courbe d'absorption présente dans tous les cas un maximum, atteint un palier, puis décroît ensuite.

Dans le cas où l'on désire travailler dans les valeurs de z assez élevées, vient à dire que le risque est grand d'évoquer un effacement de la courbe régulière après un certain temps. Il peut être intéressant de posséder une équation déduite de l'expérience, reliant R au temps t , c'est à dire à G ou à x .

On pourra de cette façon mesurer la saturation maximum de l'amine considérée, qu'il s'agit de calculer en dégaseur convenable.

Décomposons une courbe d'absorption en quatre portions - correspondant à 15 minutes - et calculons pour chaque portion la valeur de R correspondante.

On a évidemment:

$$R = R_0^{15} + R_{15}^{30} + R_{30}^{45} + R_{45}^{60}$$

où R_0^{15} exprime la valeur de R obtenue durant les quinze premières minutes d'essai.

On peut d'ailleurs découper plus finement encore.

Traçons la courbe des valeurs de R en fonction du temps. Nous obtenons, par exemple avec la solution XVI la courbe N° 16, que l'on peut décomposer en deux droites d'abscisses : 0,30 et 30,60.

Le calcul de leurs équations nous fournit :

$$R = 0,0443 t_1 + (0,0053 t_2 + 0,18)$$

où t_1 peut prendre toutes valeurs entre 0 et 30
et t_2 toutes valeurs entre 30 et 60.

Une telle équation, associée à l'échelle en N , permet de résoudre complètement le problème d'absorption et celui de la détermination de la durée du dégazage nécessaire.

En effet, l'abaque nous fournit les trois valeurs R_I , $P_M = 100\%$ et L_A , tandis que l'équation, obtenue à partir d'un essai de réglage par exemple, nous indique de quel moment (donc de quel volume gazeux admis) la valeur P_M est atteinte et de quel moment elle devient supérieure à la valeur P_M au dégazage.

Données

On obtient les données suivantes par les essais de réglage des variations des paramètres importants. En outre, on peut également obtenir les données de réglage de la pompe à la température de l'essai.

Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous les deux résultats les plus intéressants obtenus.

N°	G.L.	γ_2	γ_1	γ_2	P_M
III	500	10	50	25	58
	1000	10	100	47	42
		5	50	26	53
IV	500	10	50	42.5	35
	1000	10	100	74	74
		5	50	39	73

N° 16



Example $F = f(t)$
 Solving 10% $y = 10\%$

Comme on peut le constater, le rendement moyen diminue même si la solution n'a que la même quantité de gaz carbonique à absorber. La perte se chiffre alors par une variation de 3 à 7 points et la courbe d'absorption est très irrégulière.

Dans le cas où la quantité de gaz carbonique envoyée augmente dans le même rapport que le volume gazeux total, la perte est beaucoup plus importante, et se chiffre par une variation de 11 points environ. La courbe obtenue est encore plus irrégulière.

ESSAI avec l'hydrogène sulfuré

Il nous aurait plu d'effectuer les essais d'élimination d'hydrogène sulfuré, de nombreuses difficultés expérimentales ne nous l'ont pas permis. Résumons les brièvement.

PRODUCTION et STOCKAGE DU GAZ

L'hydrogène sulfuré est obtenu à partir de sulfure d'antimoine .

Pour travailler dans les mêmes conditions qu'avec le gaz carbonique il nous faut en moyenne 80 litres de gaz . Nous avons dit (voir Appareils) que nous disposons d'un gazomètre à eau de 50 litres de capacité . La solubilité de l'hydrogène sulfuré dans l'eau étant de 2,6 volume / volume d'eau, (29) il est nécessaire de produire 130 litres de gaz pour la saturation . Mais le départ du gaz s'effectue par introduction d'eau dans laquelle l'hydrogène sulfuré se dissout à nouveau.

Il faut donc produire environ 130+ 130+ 80+ 140 litres de gaz (En fait , la dissolution n'est pas absolument complète et 270 à 300 litres suffisent.).

D'autre part, pour disposer de 80 litres de gaz il faut deux gazomètres en série, obligeant donc à fabriquer environ 4 à 500 litres de gaz .

La réaction: $Sb_2S_3 + 6 HCl \rightleftharpoons 2 SbCl_3 + 3 H_2S$ est assez lente , aussi deux nouvelles difficultés surgissent:

1° Le gaz stocké a tendance à se décomposer

2° Le débit du ballon de production doit être poussé au maximum, lors de l'introduction de l'eau dans le gazomètre, pour compenser les pertes par dissolution .

Certes, la solubilité de l'hydrogène sulfuré dans l'eau est grandement diminuée par l'addition de glycérine ou de sucre (PASCAL-17-) mais nous ne pouvons profiter de ces

avantage lors de la manipulation de quelques 50 litres de liquide .

Enfin le gaz libéré est très humide et cela risque de fausser les résultats. Il ne peut être question d'ajouter à nos solutions du diéthylène-glycol, généralement employé pour cela, sans en modifier la composition. D'autre part les débits élevés ne s'accordent pas avec les appareils de pompage habituels. L'essai N°1 a donc été effectué avec un gaz comportant un certain pourcentage d'humidité .

R E M A R Q U E

L'hydrogène sulfuré ne peut être livré sans pression : par bouteilles d'acier se provenant des Etats-Unis. De nombreuses difficultés matérielles ne permettent pratiquement pas de profiter réellement de cet avantage .

E S S A I N° 1

La solution est la XIX

Après avoir réglé les débits gazeux, non sans mal étant donné la faible sensibilité du gazomètre, le gaz est admis dans le tour . Il se produit immédiatement une précipitation de sulfure de cuivre dont le dépôt se poursuit sans arrêt . Après 15 mn on doit arrêter le sulfure empêche le bon écoulement dans le tour et fausse tous les résultats.

La solution riche en hydrogène sulfuré, passant dans la pompe réagit avec les engrenages en cuivre, légèrement altérés par les essais avec le gaz carbonique .

Nous ne pouvons que tirer les quelques conclusions suivantes :

1° Un appareil complet en acier inoxydable, et mieux en téflon, est indispensable pour de tels essais .

2° d'autres dispositifs de production gazeuse doivent être envisagés, produisant un débit suffisant de gaz sans

PARTIE

GÉNIE CHIMIQUE

La qualité de la solution absorbante n'est pas le seul paramètre permettant d'affirmer que les meilleures conditions d'opération sont remplies .

D'autres facteurs ont en effet un rôle très important à jouer . C'est ainsi que la hauteur et le type de garnissage conditionnent la perte de charge, dont la valeur doit être aussi basse que possible sous peine de gaspiller de l'énergie . De même, les débits gazeux et liquide doivent se tenir entre certaines limites pour éviter l'engorgement et assurer une certaine stabilité à l'essai en cours .

Il est donc important de connaître:

- 1° L'influence de ces divers facteurs .
- 2° La " performance " réalisée en dérivative par la colonne employée .

La partie " Génie Chimique " peut donc se résumer ainsi :

- A) Influence du garnissage et des débits
- B) Calcul de la hauteur équivalente à l'unité de transfert.
- C) Conclusion .

Tous les essais d'absorption ont été, comme nous l'avons dit, effectués dans le tour garnie sur 130 centimètres de hauteur, d'anneaux lagonis découpés dans un tube de matière plastique de diamètre extérieur 15 mm. Ces anneaux ont été découpés à la cisaille, et comme il est très difficile d'obtenir toujours le même calibre, nous avons échantillonné pour définir un anneau moyen, celui-ci a les caractéristiques suivantes:

Diamètre extérieur	: 15 mm
Diamètre intérieur	: 10 mm
Hauteur	: 16 mm
Surface	: lisse

Nous avons cherché à savoir si le remplacement de ce type d'anneaux par d'autres ne modifierait pas la valeur du rendement. (Voir à ce sujet 5 , 15, 36)

Pour cela nous avons utilisé des anneaux de grès de diamètres 15 et 10 mm, les anneaux de plastique de 15mm et des selles selon BERL de 15 et 10 mm .

Les résultats obtenus sont les suivants . étant entendu qu'ils ont tous été effectués avec la solution 40 HX à 10 % de méthyldiéthanolamine , pour un débit gazeux de 750 l/h à 10 % de gaz carbonique , et un débit liquide de 30 l/h .

ANNEAUX P 15 *

On obtient dans ce cas

* Dans ce qui suit la lettre P signifie : plastique
la lettre G signifie : grès

un rendement ρ égal à 90 %, avec un rendement instantané égal à 95% pendant 30 mn . La tour contient 1800 anneaux d'un poids total de 2100 grammes .

ANNEAUX G 15

Ces anneaux ont les caractéristiques

suivantes :

Diamètre extérieur	: 15 mm
Diamètre intérieur	: 10 mm
Hauteur moyenne	: 15mm
Nombre	: 1800
Poids	: 4500 g

Le rendement est, aux erreurs d'expériences près, égal au précédent, mais le poids des anneaux est plus de deux fois supérieur, et fatigue énormément notre système de fermeture . La surface rugueuse de l'intérieur de ceux-ci, ne semble pas en conclusion, compenser les avantages que la surface très lisse de celui en matière plastique .

ANNEAUX P 10

Obtenus par découpage

à partir de rouleaux de polyéthylène de 10 cm de diamètre, ils présentent les caractéristiques suivantes :

Diamètre extérieur	: 10 mm
Diamètre intérieur	: 7 mm
Hauteur moyenne	: 10,5 mm
Nombre	: 3900
Poids	: 1750 g

Conduisant à un rendement égal à 42 %, donc très nettement inférieur au précédent, ils permettent de dégager deux faits :

Si la taille des anneaux devient très faible le liquide a des difficultés à couler, puis à se rassembler au fond de la tour, il faut diminuer le débit liquide .

La perte de charge augmente: il faut, pour la vaincre, augmenter la vitesse du surpresseur

Cela nous a obligé à effectuer une nouvelle série d'essai dans laquelle, sur 5 cm de hauteur à partir du fond de la colonne, on a rangé des anneaux P 15. Nous avons ainsi obtenu une plus grande stabilité de marche, et le rendement a passé de 42 à 42,5 %

ANNEAUX 3 10

Ces anneaux lourds et à diamètre intérieur très faible nous ont donné le plus mauvais résultat: $P_M = 40,5 \%$. Plus encore que pour ceux de 10 mm en plastique, la perte de charge et la difficulté d'écoulement sont élevées. Nous avons dû les abandonner rapidement. Leurs caractéristiques:

Diamètre extérieur	: 10 mm
Diamètre intérieur	: 4 mm
Hauteur moyenne	: 10mm
Nombre	: 405
Poids	: 6100 g

ANNEAUX P 10 et P 15 RANGES OU EN VRAC

Nous avons essayé de ranger les anneaux de P 10 et P 15 en couches régulièrement alternées, de la façon suivante: de haut en bas de la colonne on rencontre successivement: 10 cm de P 15, 10 cm de P 10, 10 cm de P 15 etc.; et 10 cm de P 15.

Un essai nous a donné un rendement de 51%, sur 600 corps de P 15 et 1800 de P 10 d'un poids total de 2500 g.

Nous avons augmenté peu à peu le nombre de corps de 15 mm et le rendement a parallèlement augmenté.

700 corps de 15 mm		$P_M = 52\%$
800	"	$P_M = 54\%$
900	"	$P_M = 58\%$

Nous avons ensuite mêlé du mieux possible les anneaux de 10 et 15 mm, sauf au fond de la tour où l'on a placé 7 à 8 mm de 15 pour faciliter l'écoulement. Nous avons obtenu un rendement de 51%.

Nous pouvons conclure que le rangement n'a pas d'influence sur le rendement, mais que celui-ci varie en fonction du nombre de corps de 15mm.

SELLES SELON BERL de 15 mm en grès

1250 selles de grès, d'un poids total de 400 g ont obtenu un rendement de 60%. Les débits de fluides sont aisément réglables, seul le poids est un inconvénient.

SELLES SELON BERL de 10 mm en grès

11 font 3600 éléments / soit 4300 g / pour obtenir un rendement de 43% donc légèrement supérieur à celui obtenu avec les anneaux de 10 mm en plastique.

C O N C L U S I O N

On ne constate pratiquement aucun gain de fait de l'emploi de selles de caoutchouc. Le rendement n'est affecté que par le nombre de corps de 15mm.

FRAZIER , KOHL (5, 15) et quelques autres auteurs (6, 32) mettent à profit la différence de réaction entre le gaz carbonique et l'hydrogène sulfuré et les amines en introduisant le gaz ou les solutions à des hauteurs différentes dans la tour d'absorption . De cette façon on peut changer la valeur des différents rendements et ainsi se résoudre le problème de la solubilité sans se servir qu'une seule colonne .

Nous avons également étudié le rendement en fonction de la hauteur garnie, à l'aide de la colonne III^{face} à 100 de gaz carbonique

Les résultats obtenus sur des anneaux de plastique de 15 mm sont les suivants :

Hauteur garnie	Rendement moyen
70 cm	41.5 %
100 cm	49 %
115 cm	54 %
130 cm	60 %

Le rendement moyen et le rendement instantané diminuent dans de notables proportions , comme on le voit . Par exemple avec 100 cm garnie on a $\bar{\eta} = 49\%$ rendant 15 kg de gaz par tonne de gaz carbonique lorsqu'on élève la hauteur garnie le rendement s'accroît jusqu'à 60 % pour diminuer aussitôt .

Pratiquement les résultats obtenus peuvent permettre d'envisager un essai d'absorption préférentielle, mais nous paraissions à penser qu'il vaut mieux utiliser deux colonnes en série .

C'est un facteur industriel-
lement très important, puisqu'il définit l'énergie néces-
saire pour la circulation des fluides à travers un système
déterminé .

Nous avons dans ce qui suit étudié la variation de
ce paramètre en fonction du débit gazeux, pour un débit li-
quide normal, puis nul ; donc de 80 l/h à zéro.

Les résultats sont les suivants, étant entendu
que les mesures ont été faites avec de l'air pur comme gaz
et de l'eau comme liquide de remplissage, sur une hauteur
de garnissage de un mètre . Nous avons dû limiter les dé-
bits gazeux entre 350 et 1000 l/h, car au-delà de ces va-
leurs la stabilité de marche du compresseur est assez douteuse.

ANNEAUX P15

Nous avons obtenu les courbes 14^e
15 avec successivement $G=0$ et $G=80$ l/h . La perte de charge
 Π en mm d'eau/mètre, ne varie pas si l'on remplace les anneaux
de grès de même dimension .

SELLES G 13

Comme on peut s'en rendre compte
sur la courbe N° 17, la variation de Π n'est plus linéaire ;
pour les faibles valeurs du débit gazeux ($G < 700$ l/h) la
perte de charge est inférieure à celle des anneaux de Raschig,
au-delà, elle devient nettement supérieure .

ANNEAUX F 10

La perte de charge a considéra-
blement augmenté (courbe N° 18) . De plus pour $G=750$ l/h
on trouve une différence atteignant 1 mm d'eau entre les

valeurs obtenues pour L nul et pour L valant 10 l/h .

SELLES DE 10

L'intérêt de l'emploi de la selle selon BERL ressort ici plus nettement que par la comparaison entre les corps de 12 mm . La Courbe N°191 (voir page 100) nous montre que le rendement diminue beaucoup avec le gaspillage :

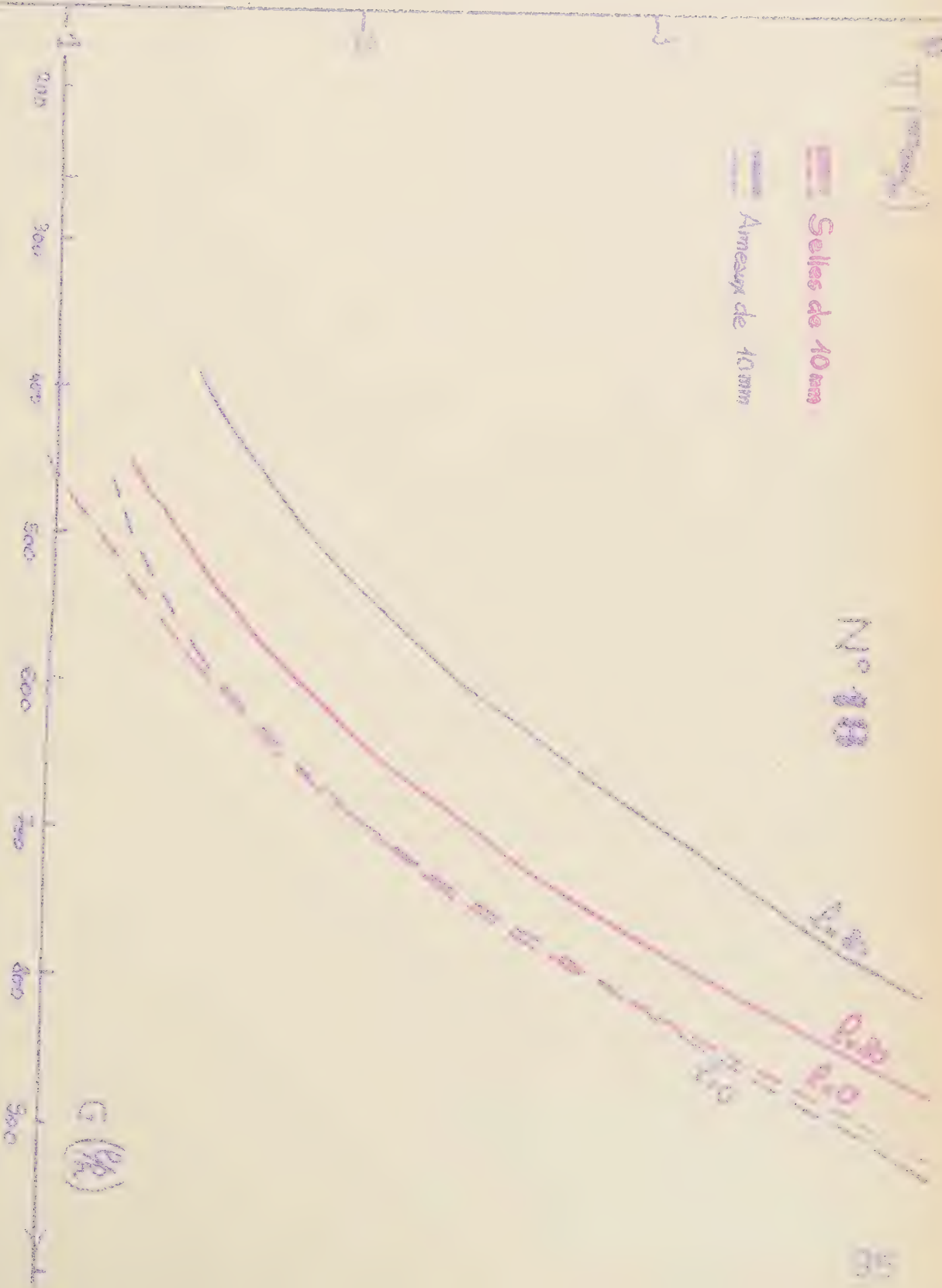
La comparaison de nos résultats à ceux de la littérature et notamment ceux de TILSON, BOLLMAN (49,50) et TILSON (57) montrent que nous avons travaillé avec des dépressions plus élevées. Nous reproduisons (comme d'habitude) la courbe due à TILSON et nos propres résultats .

$\sigma_T (MPa)$

Selles de 10 mm

Armeux de 10 mm

N° 10



$G (mm)$

N° 19

π (mm/m)

Corps de 15mm
 $L=0$

60
50
40
30
20
15
10
9
8
7
6
5
4
3
2

TILSON

FOURNIER

G (1/m)

0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.9 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

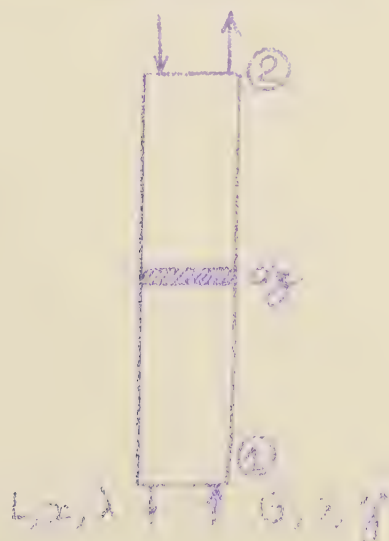
D E F I N I T I O N

La hauteur équivalente à l'unité de transfert représente la performance du garnissage, et caractérisant les qualités de la colonne employée à l'absorption.

Cette valeur symbolisée par "H.E.U." varie peu avec les débits, étant seulement affectée par les changements de forme ou de dimensions des éléments de remplissage, la taille de la tour étant fixée.

C'est un élément de première importance en Génie Chimique d'absorption, car c'est sa valeur qui conditionne de façon définitive le choix de l'appareil.

P R I N C I P E S G E N E R A U X



Ayant ainsi schématisé une tour, choisissons les symboles suivants :

- ① et ② seront des indices affectant tout paramètre, respectivement en bas et haut de tour
- G et L les débits gazeux et liquide en l/h.
- γ et λ les titres moléculaires unitaires.
- y et x les titres du produit à épuiser soluble dans le gaz

et le liquide.

Pour une tranche de tour de hauteur dz très petite, la masse de molécules qui se dissolvent par heure et par unité de section est:

$$dn = \gamma dy = \lambda dx \quad (1)$$

Comme en pratique les gaz sont assez dilués, on peut admettre que la relation de Henry est valable pour obtenir finalement une courbe $y = f(x)$, dite "courbe de travail".

D'autre part à température et pression constant, la teneur y dans le gaz pur est proportionnelle à la teneur x dans le liquide, et dans le cas où la proportion suit la loi de HENRY, on peut écrire:

$$y = m x \quad (2)$$

où m est une constante,

représentant ainsi une droite passant par l'origine, dite "courbe d'équilibre". Cette courbe se situe au-dessus de la courbe de travail dans le cas de l'absorption et inversement lors du dégazage.

SURFACE D'ECHANGE

THEORIE DU DOUBLE FILM



Les réactions de surface peut s'interpréter par la théorie du double film, basée sur les phénomènes de diffusion.

La figure ci-contre, montre que, si dans le gaz la concentration y est constante, elle diminue de A à B et prend à l'interface la valeur y_i .

La réaction chimique se produit dans le liquide, et l'on peut écrire à l'équilibre:

$$y_i = m x_i$$

Ce double gradient de concentration explique la diffusion des molécules de A à B puis de B à C.

Or, dans le cas d'un fonctionnement stationnaire, les différences $(y - y_i)$ et $(x_i - x)$ sont faibles et les lois de la diffusion permettent d'écrire :

$$n = k_1 (y - y_i) = k_2 (x_i - x) \quad (4)$$

soit, en simplifiant à l'aide de la relation (3) :

$$\begin{cases} y - y_i = n/k_1 \\ m(x_i - x) = \frac{n m}{k_2} \end{cases}$$

et en additionnant

$$y - y_i + m x_i - m x = n \left(\frac{1}{k_1} + \frac{m}{k_2} \right)$$

$$\text{soit } y_i = m x_i \quad \text{soit} \quad y - m x = n \left(\frac{1}{k_1} + \frac{m}{k_2} \right) \quad (5)$$

$$\text{Si l'on pose: } \frac{1}{K} = \frac{1}{k_1} + \frac{m}{k_2} \quad (6) \quad \text{et} \quad y^* = m x \quad (7)$$

on obtient :

$$\boxed{n = K (y - y^*)} \quad (8)$$

y^* étant la valeur de la concentration de l'élément à épuiser dans le gaz qui serait en équilibre avec le liquide ayant la concentration x en cet élément.

FORME DE L'ÉQUATION DE L'UNITÉ DE TRANSFERT

Pour une tranche de tour de hauteur dz et de section unitaire, l'interface est $ds = s dz$

et s est la surface d'échange de l'unité de garnissage, soit en combinant avec (1) et (8) :

$$dn = y dy = \lambda dx = K (y - y^*) s dz$$

soit :

$$\frac{dy}{y - y^*} = \frac{K s dz}{\lambda}$$

Intégrons alors de la base au sommet de la colonne en remarquant que δ est constant, et que le rapport $\frac{\delta}{y}$ peut également être considéré comme tel

$$\int_0^1 \frac{dy}{y-y^*} = \frac{K_S}{\delta} \int_0^1 dz = \frac{K_S H}{\delta}$$

Si δ est le hauteur garnie, on a :

$$H = \frac{\delta}{K_S} \int_0^1 \frac{dy}{y-y^*} \quad (9)$$

et si l'on pose

$$N = \int_0^1 \frac{dy}{y-y^*} \quad (10)$$

on peut écrire

$$H = h N \quad (11)$$

(h ayant les dimensions d'une longueur)

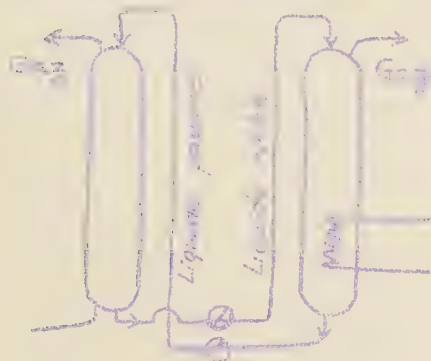
h : hauteur équivalente à l'unité de transfert

N : nombre d'unités de transfert

PROCÉDÉ

On trace la courbe d'équilibre en utilisant les courbes reliant la pression partielle du gaz à la concentration de celui-ci dans la solution. Pour toute valeur de x , on peut calculer la valeur correspondante de y et tracer $y = f(x)$

REMARQUE



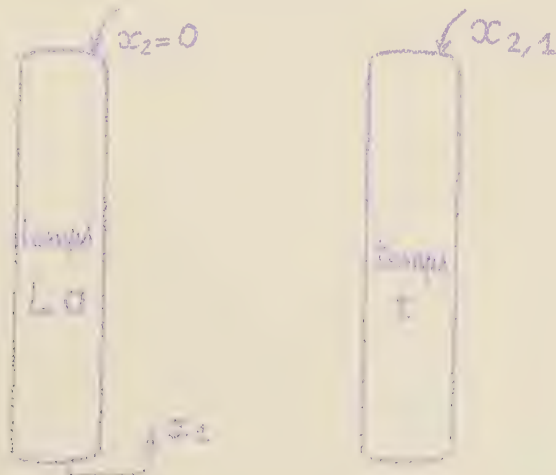
Industriellement, une colonne d'absorption fonctionne en série avec une colonne de dégazage, c'est-à-dire que le liquide entre en bas de tout passage une concentration nulle : $X_2 = 0$ au l'élément à épurer.

(Voir ci-contre)

Il n'en n'est pas de même dans notre unité. Le croquis ci-dessous montre bien que le liquide s'enrichit à chaque étage.

Ainsi au temps $t = 0$, de mise en route, la concentration est nulle. Elle passe à X_1 lorsque le liquide a ruisselé une fois sur les annexes et pénètre alors avec une valeur non nulle, dite $X_{2,1}$ au sommet de la colonne.

La concentration X_2 est donc une fonction du temps.



CALCUL DE X

Au temps t , et pendant le temps dt , la solution fixe des molécules de gaz carbonique, soit:

$$dn = G (\Delta y) dt$$

où G : débit gazeux total en litres/heure.

Δy : variation de titre de bas en haut de la tour

$$\Delta y = (y_1 - y_2)$$

G exprimé en l/h vaut 750, soit en mol/h: $G = \frac{750}{22,4} = 33,5$

et Δy est la variation de concentration d'anhydride carbonique, soit:

$\Delta y = \frac{3,42}{100} = 3,42\%$ et X la concentration d'anhydride carbonique absorbé en molécule par molécule d'amine, on peut écrire:

$$l dx = G \Delta y dt$$

$$dx = \frac{G}{l} \Delta y dt$$

soit encore:

$$dx = \frac{G}{l} \Delta y dt$$

ou de l'autre côté:

$$X = \frac{G}{l} \Delta y \int_0^t dt$$

On donne comme la valeur de Δy est constante, on donne par conséquent Δy une valeur, l'expression devient:

$$X = \frac{G \Delta y}{l} \int_0^t dt$$

L'application numérique conduit à:

$$X = \frac{22,15}{100} \int_0^t \frac{dt}{P_{\text{min}}}$$

On peut donc dresser le tableau suivant, en écrivant que P_{min} est le rendement moyen entre 0 et 3 mn, puis entre 3 et 6 mn, etc.

tel qu'on peut le mesurer sur la courbe d'absorption, et l'expression:

$$I = \int_0^t P_{Hm} dt$$

Appliquons ce calcul au cas de la solution XIX à 12% de méthyl-diéthanolamine dont nous possédons la courbe à absorption.

t	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
$\frac{P}{P_{Hm}}$	98,5	98	98,7	98,3	97,9	97,5	96,6	90,5	70,5	32
$P_{Hm} dt$	2,979	2,970	2,961	2,949	2,937	2,925	2,898	2,715	2,115	1,35
I	2,979	5,949	8,910	11,859	14,796	17,721	20,619	23,334	25,449	27,003
X_1	0,066	0,132	0,197	0,263	0,327	0,382	0,457	0,517	0,555	0,6
t	33	36	39	42	45	48	51	54	57	60
$\frac{P}{P_{Hm}}$	41	35	32,3	30,6	30,5	30,2	30	30	30	30
$P_{Hm} dt$	1,230	1,050	0,969	0,918	0,915	0,906	0,900	0,900	0,900	0,900
I	28,24	29,29	30,26	31,18	32,09	32,99	33,90	34,80	35,70	36,6
X_2	0,423	0,648	0,670	0,690	0,712	0,750	0,750	0,770	0,782	0,810

REMARQUE

C'est vers $X = 0,5$ que le rendement baisse brusquement.

Nous pouvons ainsi tracer la courbe $X_2 = f(t)$ et en déduire la courbe $X_2 = f(t)$ par la remarque suivante:

Soit Θ , le temps mis par un litre de solution pour parcourir la colonne. (On sait que la marche de la solution est la suivante: Réserve inférieure 1 litre, Réserve supérieure 1 litre, Colonne 1 litre)

Le débit moyen étant 80 l/h, $\Theta = \frac{1}{80}$ heure

Or, le liquide arrivant au temps t est celui qui s'est écoulé 2Θ auparavant (puisque l'on a 3 litres de solution), on peut écrire:

$$(X_2)_t = (X_1)_{t-2\Theta}$$

où $(X_2)_t$ représente la concentration X_2 au temps t .

$$2\Theta \text{ vaut : } \frac{2}{80} = 1 \text{ mn } 30 \text{ s}$$

$$\text{soit : } (X_2)_t = (X_1)_{t - (1 \text{ mn } 30 \text{ s})}$$

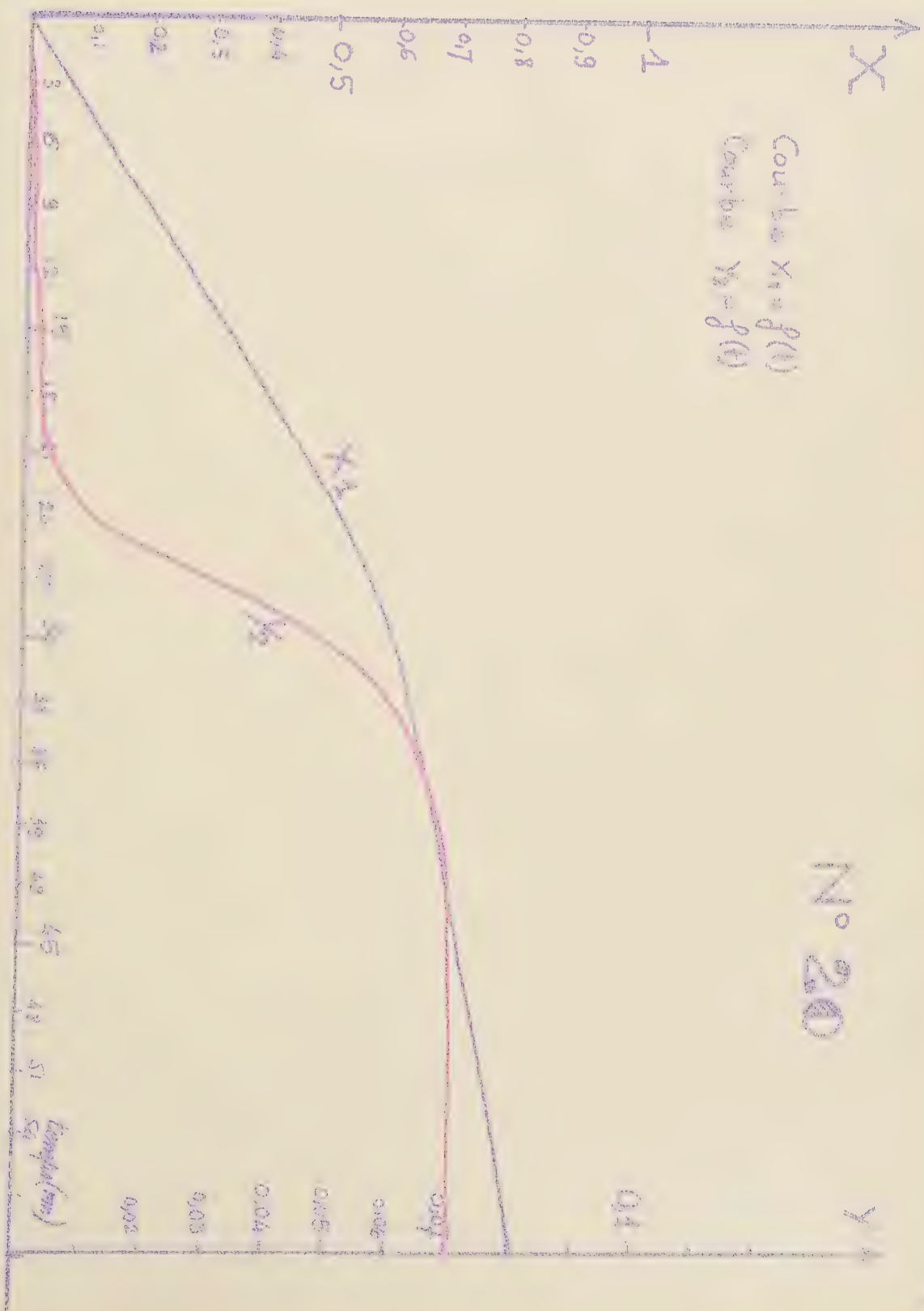
La courbe X_2 se déduit donc de la courbe des X_1 par un décalage de 1 mn 30 s.

NOMBRE D'UNITES DE TRANSFERT

$$N = \int_2^1 \frac{dy}{y - y^*}$$

L'équation générale va se compliquer quelque peu.

Supposons connus X_1^* et X_2^* . Soient y_1^* et y_2^* .
Ces valeurs étant peu différentes, on peut supposer une fois



Ecrivons donc
soit

$$y^* = a y + b$$

$$dy^* = a dy$$

$$a(y - y^*) = a y (1 - a)$$

$$N = \int_1^2 \frac{1}{-a(y - y^*)} = \frac{1}{1-a} \int_1^2 \frac{1}{y - y^*}$$

soit en intégrant :

$$N = \frac{1}{1-a} \log \frac{y_2 - y^*}{y_1 - y^*}$$

soit en posant :

$$y_2 \text{ est constant et vaut : } y_2 = 0.1$$

soit en posant :

Elles se déduisent aussitôt de la courbe
d'isotherme de la zone, pour la valeur de la pression de
saturation l'on a par définition

$$P_i = \frac{y_1}{y_2}$$

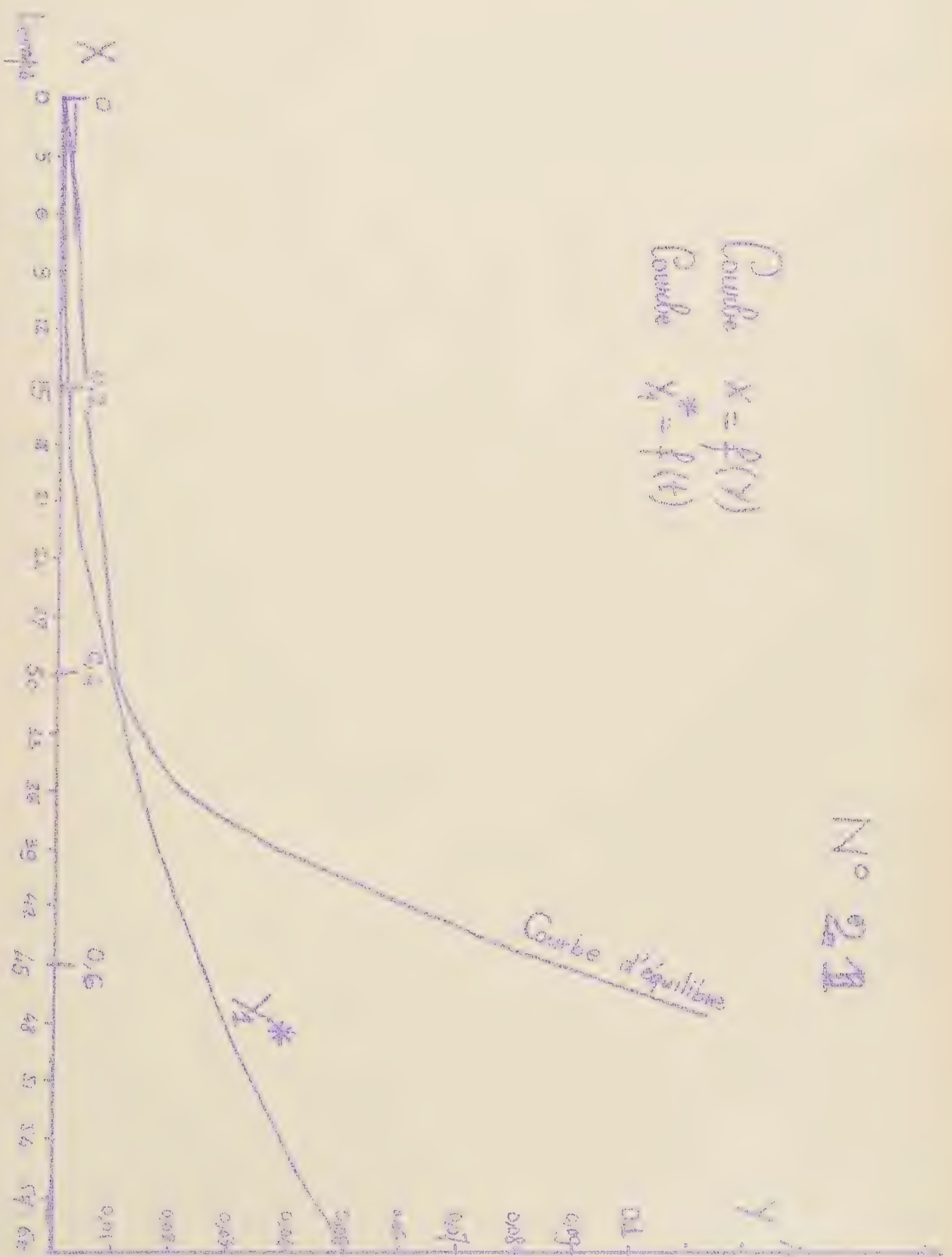
et que y_1 et y_2 sont à chaque instant connus.

$$N = \frac{1}{1-a} \log \frac{y_2 - y^*}{y_1 - y^*}$$

On peut remarquer que si l'on prend la valeur de la pression de saturation l'on a par définition
la valeur de la pression de saturation l'on a par définition
la valeur de la pression de saturation l'on a par définition

N° 21

Courbe $X = f(Y)$
 Courbe $Y_1^* = f(t)$



La courbe $y_2^* = g(t)$ s'en déduira par la même remarque faite pour x_1 et x_2 , à savoir :

$$(y_2^*)_t = (y_1^*)_t - 1 \text{ mm } 30 \text{ s.}$$

VALEURS DE N

Nous sommes donc en possession à chaque instant des valeurs y_1, y_2 et y_1^*, y_2^* . Il suffit de dresser un tableau, non reproduit ici car il s'offre guère d'intérêt, comportant les colonnes suivantes :

$t, x, x_1, x_1^*, x_2^*, x_1 - x_2^*, x_1 - x_2, x_1 - x_1^*, x_2 - x_2^*, N$
pour obtenir finalement :

										temps en mn
5,10	4,80	4,60	4,35	4,13	3,95	3,58	2,55	1,33	0,80	Nombre d'unités de transfert
0,60	0,50	0,45	0,46	0,49	0,50	0,52	0,57	0,65	0,75	

On peut alors tracer la courbe

$$N = f(t)$$

N° 22

Curve $N = f(t)$ 

REMARQUES

L'examen de la courbe des variations du nombre d'unités de transfert appelle les trois remarques suivantes:

1^{re} N diminue quand X augmente

CRYDER et MALONEY (4) et PENNY (19) SHERWOOD (50) signalent la baisse du nombre d'unités de transfert avec le taux de conversion, c'est à dire X . Cette conclusion est d'autant plus logique que l'absorption est ici sous la dépendance de la réaction chimique.

2^e Valeur de N au temps $t = 3$ minutes

A ce moment, la solution absorbante a parcouru la colonne une fois. On peut donc admettre que l'on est dans le cas d'une colonne industrielle, c'est à dire que la valeur de N à ce moment serait celle obtenue si l'on travaillait en continu. Il devient donc possible de comparer ce chiffre à ceux de la littérature. Malheureusement, les débits que nous avons employés ne figurent sur aucun des graphiques connus (40,43,47,49,50,52,57), et il nous semble hasardeux d'extrapoler, les courbes ayant des allures irrégulières et des points de rebroussement.

Il est vrai que l'on peut décomposer la hauteur d'unité de transfert en deux éléments: h_G et h_L , l'un correspondant à la hauteur due au film gazeux l'autre à celle due au film liquide. Comme h_G et h_L sont calculables théoriquement, on pourrait vérifier la valeur de h trouvée ici. Hélas là encore, il semble hasardeux de se livrer à ce calcul. En effet les équations connues s'appliquent à des cas d'absorption physique, et les courbes de la littérature se satisfont pas à nos conditions. (50,57)

3° Variation de N

On note une brusque diminution de la valeur du nombre d'unités de transfert lorsque X va de 0,5. Nous pensons que l'hypothèse suivante peut expliquer cette brusque variation.

L'absorption se produirait suivant la réaction



jusqu'à $X = 0,5$

Puis la réaction suivante interviendrait:



Il y aurait ainsi un brusque changement du mécanisme d'absorption, avec vraisemblablement discontinuité dans le nombre d'équilibre, et donc arrangement des valeurs de y^*

On obtiendrait alors une variation du nombre d'unités de transfert.

Cette hypothèse nous semble valable si l'on admet que la deuxième réaction est plus lente que la première. Ceci nous paraît raisonnable, car la réaction (2) nécessite pour se réaliser la diffusion du carbonate d'amine et on peut considérer que cette diffusion est beaucoup plus lente que celle de l'amine elle-même.

Les principaux résultats de notre étude de l'absorption du gaz carbonique par des solutions aminées utilisées sans régénération, peuvent être résumés comme suit:

A) PARTIE CHIMIQUE

1° Absorbants purs

Le classement de l'efficacité d'épuration est basé sur la notion de rendement (P_n) défini comme étant le rapport du volume de gaz carbonique absorbé au volume de gaz envoyé, durant un temps donné.

On montre ainsi que :

- a) La monoéthanolamine semble un très bon absorbant, mais très rapidement saturé, et trop volatil lors du dégazage.
- b) La diéthanolamine, quoique ne conduisant pas à une épuration aussi poussée que la M.E.A., a l'avantage d'absorber lentement et régulièrement le gaz carbonique.
- c) La triéthanolamine est un très mauvais absorbant.
- d) La méthyl-diéthanolamine ne semble pas, comme on l'a cru, être un produit comparable à la T.E.A., mais plutôt un assez bon absorbant.

2° Absorbants en mélange

L'influence des diverses amines, quoique moins nette que dans le cas précédent, permet cependant les conclusions suivantes:

- a) La M.E.A. reste un très bon absorbant. Ses qualités apparaissent toujours dans un mélange d'amines et sa volatilité tend à diminuer.
- b) La D.E.A. a pour principal effet d'assurer une épuration régulière. Nous convenons de dire qu'elle " stabilise " les résultats.

car sa présence abaisse toujours la valeur du rendement.

2) Le T.E.A. agit favorablement au-dessus d'un certain pourcentage (10% en volume). Au-dessous, son rôle est plus difficile à interpréter. On ne peut cependant le considérer comme le T.E.A.

32 Influence de divers facteurs

A) Alcool

La présence d'alcool dans une solution permet une augmentation du rendement d'absorption supérieure à celle prévue par la loi de dissolution physique. Cela est sans doute dû à l'abaissement de la tension superficielle, qui favorise l'échange gaz - liquide par augmentation du pouvoir mouillant des amines. Les pertes d'alcool lors du bouillonnage ne sont jamais très importantes.

B) Gaz carbonique envoyé

Aucune amine ne semble rendre au dégazage tout le gaz carbonique absorbé. Il subsiste un certain pourcentage de gaz, variable suivant chaque composé, que nous appelons " Rémanent "

C) Pourcentage de gaz carbonique envoyé

Pour des valeurs d'anhydride carbonique envoyé, comprises entre 5 et 20%, la diminution du rendement moyen est proportionnelle à l'augmentation du titre gazeux suivant une loi en $(ax+b)$, où a et b sont des coefficients propres à chaque solution.

D) Tension superficielle - Mousses

Nous n'avons pu trouver aucune relation entre la tension superficielle et le pouvoir absorbant. Par contre, les mousses augmentent de volume lorsque la tension diminue.

E) Dégazage

Il convient de l'effectuer très con-

venablement, sous peine de voir diminuer rapidement le rendement.

F) Valeur de R

On peut exprimer le rendement R, rapport du nombre de molécules de gaz carbonique absorbé au nombre de molécules d'amine employé, en fonction du volume d'absorbant et du pourcentage de gaz à épurer. Pour chaque analyse le rendement "R utile" est compris entre certaines limites que nous avons précisées. La simple lecture d'un abaque en permet ainsi l'emploi rationnel de l'absorbant conjugué au rendement maximum.

Essai à l'hydrogène sulfuré

Le seul essai effectué montre la nécessité de posséder des appareils inattaquables et du gaz liquéfié.

(B) PARTIE GÉNIE CHIMIQUE

1° Garnissage

L'étude de l'influence du garnissage sur le rendement nous a montré que:

1° P_n augmente en fonction du nombre de corps de 15mm

2° l'emploi de selles de BERL ne se justifie pas dans une telle installation.

3° P_n augmente en fonction de la hauteur garnie.

Ce dernier point peut être mis à profit dans le cas d'absorption différentielle d'un mélange gazeux renfermant du gaz carbonique et de l'hydrogène sulfuré.

2° Pertes de charge

L'étude des pertes de charge pour les faibles débits nous a permis de compléter les données de la littérature

3° Hauteur équivalente à l'unité de transfert

Notre unité fondamentale

sans régénération, la concentration de gaz carbonique dans la solution entrant dans la tour est une fonction du temps. On doit donc modifier le mode de calcul de N. Nous avons obtenu:

$$N = \frac{1}{1 - \frac{Y_2^* - Y_1^*}{Y_2 - Y_1}} \log \frac{Y_1 - Y_1^*}{Y_2 - Y_2^*}$$

L'application numérique nous fournit un tableau des valeurs de N nous conduisant aux conclusions suivantes:

1° La valeur du nombre d'unités de transfert varie rapidement lorsque la concentration de gaz carbonique dans la solution est $X = 0,5$. On peut en déduire l'hypothèse d'une réaction en deux temps



La deuxième réaction, plus lente que la première entraîne une brusque discontinuité dans le courbe d'équilibre et l'arrangement des valeurs de la concentration à l'équilibre.

2° L'absorption est sous la dépendance de la réaction chimique comme le montre la baisse des valeurs de N avec le taux de conversion.

3° Aucune comparaison de nos résultats à ceux de la littérature n'est possible, les débits employés ici ne figurant sur aucun graphique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 BUZON et FAVRE Rev. de I.F.P. Mai N°10 387/90 1957
- 2 LEBUSH SHNEERSON Tech. des Ind. 21 N°10 1957
- 3 LEBUSH SHNEERSON J. Appl. Chem USSR 23 1253/63 1957
- 4 CRYDER MALONEY Am. Inst. Chem Eng 827/45 N°1 1957
- 5 HD FRAZIER AL KOHL Ind. Eng. Chem. Vol 42 11 2288/93 1957
- 6 LEBUSH SHNEERSON J. Appl. Chem USSR 23 1253/63 1957
- 7 LEBUSH SHNEERSON " " " 23 149/57 1957
- 8 LEBUSH SHNEERSON " " " 23 149/57 1957
- 9 LEBUSH SHNEERSON Ind. Eng. Chem 28 1313/5 1957
- 10 LEBUSH SHNEERSON Am. Gas Assoc. 13 1074/92 1957
- 11 LEBUSH SHNEERSON Univ. Press A. Arbor Pub N° 376 1957
- 12 LEBUSH SHNEERSON P. HORTIZER Rec. Trav. Chim 66 49/66 1957
- 13 LEBUSH SHNEERSON Ind. Chim & le Phosp. D 485 370/1 1957
- 14 LEBUSH SHNEERSON J 485 341/2 1957

- 32 MILLER KOHL the O.G.J. 27 275 / 9 1953
- 33 S.H. REED Petr. Process. Vol 2 N°2 907/12 1947
- 34 HAYS BARBER the O.G.J. N°26 Apr. 218/20 1954
- 35 HODGMAN WEAST Handbook of Chem. and. Phys. Cleveland 1957
- 36 FUCHS LETSCHERT Catalogue BAUMBACH
- 37 PANNETIER Chim.et Ind. Vol 79 N°2 Fev 150/9 1958
- 38 FOUCHIER Chim.et Ind. Vol. 79 N°2 Fev 225/3 1958
- 39 ECHSTEIN Ind. Chim. Phosp. N°487 Fev 52 1958
- 40 BADGER BANCHERO Introduction to Chem. Engineering McGraw N.Y.
- 41 ANONYME Génie Chimique Vol 75 N°1 1956
- 42 ANONYME " " Vol 75 N°4 99/0 1956
- 43 BROWN Unit Operations 1954
- 44 M. LEVA Am. Inst. Chem. Eng. S10 51/7 1954
- 45 ZAGBAN DODGE " " " S10 61/5 1954
- 46 F.R. WHITT Brit. Chem. Eng. N°8 1 437/9 1956
- 47 R.E. TREYBAL Mass Transfert Oper. Mac Graw N.Y. 1950
- 48 P. SOLANET Génie Chlm 77 N°1 Suppl. 1/2 1957

- 49 J.H. PERRY Chem. Eng. Handbook 3^eed. Mc.Graw N.Y. 1950
- 50 SHERWOOD PIGFORD Chem. Eng. Series II Mc. Graw N.Y. 1950
- 51 YZARD Physique Industrielle Dunod Paris 1953
- 52 COULSON RICHARDSON Chem. Engineering II Pergamon London 1955
- 53 FRECHET ROMANN *Lois empiriques et formules* Eyrolles Paris 1930
- 54 KIRSCHBAUM Brit. Eng. Chem. 2 N°8 426/7 1957
- 55 J.W. MULLIN Ind. Chem. G.B. 33 N°390 488/17 1957
- 56 YOSHIDA KOYANAGI Ind. Eng. Chem. Vol 50 N°3 365/74 1958
- 57 J. DAUPHIN Conférence C. P. T. N° 2760 1951

DEUXIEME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES par la FACULTE

*Applications diverses
des isotopes radioactifs*

Vu et Approuvé

Clermont Fd le Décembre 1958

Pour Le Doyen de la Faculté des Sciences

l'Assesseur P. REMY

Vu et Permis d'Imprimer

Le Recteur de l'Académie de Clermont-Ferrand

LOUIS

